ZUR STRUKTUR TERTIAERER CARBENIUMIONEN

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Konrad B. Becker
aus Basel und Ennenda (GL)

Basel 1971

ZUR STRUKTUR TERTIAERER CARBENIUMIONEN

Inauguraldissertation
zur
Erlangung der Würde eines Doktors der Philosophie
vorgelegt der
Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Universität Basel

von
Konrad B. Becker
aus Basel und Ennenda (GL)

Basel 1971

Genehmigt von der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen

Fakultät der Universität Basel auf Antrag der

Herren Professoren

Dr. C.A. Grob

Dr. Ch. Tamm

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Basel, den 29. Juni 1971

Prof. Dr. H.P. Laubscher
Dekan

Die vorliegende Arbeit wurde im Institut für Organische Chemie der Universität unter Leitung von Herrn Prof. Dr. C.A. Grob ausgeführt.

Ich danke Herrn Professor Grob für seine stete Hilfsbereitschaft und sein reges Interesse an dieser Arbeit.

Meinen Eltern in Dankbarkeit gewidmet.

INHALTSVERZEICHNIS

	Seite
A. Theoretischer Teil	
1. Einleitung	1
2. Problemstellung	8
3. Synthesen der Modellverbindungen	
3.1. Anlagerung von Chlorwasserstoff (HCl) an Olefine	12
3.2. Halodecarboxylierung von tert. Carbonsäuren	21
3.3. Konfigurationsbestimmung der Chloride	30
3.4. Synthesen der Olefine, Alkohole, Aethyläther und p-Nitrobenzoate	
3.4.1. Decalin-Derivate	37
3.4.2. Hydrindan-Derivate	38
3.4.3. Dimethylcyclohexan-Derivate	44
4. Isomerisierungs-Gleichgewicht der Chloride	
4.1. Aequilibrierung der Chloride	46
4.2. Berechnung der Konformeren- und Isomeren-Gleichgewichte	48
5. Kinetische Versuche	52
6. Präparative Solvolysen	
6.1. 9-Chlordecalin	61
6.2. 8-Chlorhydrindan	63
6.3. 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan	71
7. Diskussion	75
B. Experimenteller Teil	91
C. Zusammenfassung	134
D. Literaturverzeichnis	137
Curriculum vitae	146

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546026_0026

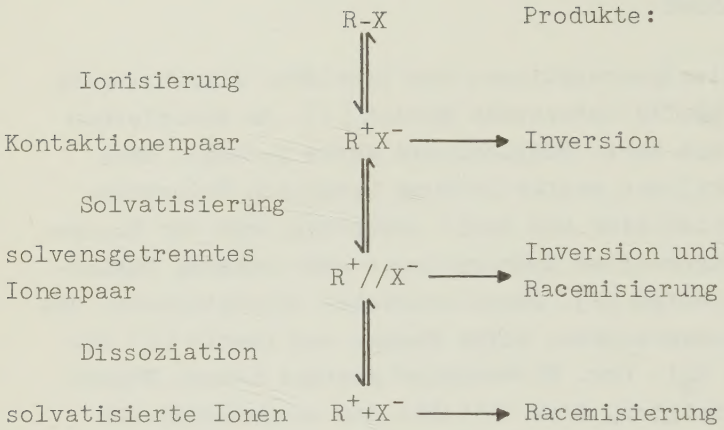
A. THEORETISCHER TEIL

1. Einleitung

Solvolysereaktionen von tertiären Alkylhalogeniden sind häufig untersucht worden [1]. Am klassischen Beispiel von tert. Butylchlorid wurde gezeigt, dass diese Reaktionen erster Ordnung bezüglich Halogenid-Konzentration sind und somit unabhängig von der Konzentration zugesetzter Hydroxylionen oder anderer Nukleophile verlaufen [2]. Dabei entstehen Substitutions- und Eliminationsprodukte, wofür Hughes und Ingold [3] die Ausdrücke S_N1- bzw. El-Reaktion geprägt haben. Neuere Arbeiten zeigten, dass zwischen den monomolekularen (S_N1/El) und den bimolekularen Prozessen (S_N2/E2) kontinuierliche Uebergänge vorhanden sind. Tertiäre Alkylverbindungen reagieren aber ohne Zweifel nach einem rein monomolekularen ("limiting") S_N1/El-Mechanismus, d.h. das Nukleophil ist nicht am Uebergangszustand beteiligt.

Ueber die Stereochemie von S_N2-Reaktionen herrscht Klarheit. Sie verlaufen ausnahmslos unter Inversion des Kohlenstoffatoms. Für S_N1-Reaktionen sind die Versuchsresultate weniger eindeutig. Tertiäre optisch aktive Substrate verlieren bei der Solvolyse ihre optische Aktivität zu einem grossen Teil. Trotzdem wird in der Regel mehr Inversion als Retention beobachtet [4]. Winstein und Mitarbeiter [5] haben ein Konzept entwickelt, das die meisten experimentellen Befunde zu deuten vermag (Schema 1).

Schema 1



So soll die Ionisation zuerst zu einem Kontaktionenpaar führen, welches direkt zu Produkten mit Inversion des Kohlenstoffs weiterreagieren kann. Tritt getrennte Solvatisierung von Anion und Carbeniumion ein, so resultieren Produkte unter Racemisierung oder Inversion. Schliesslich können durch Dissoziation des Ionenpaars freie Carbeniumionen entstehen, welche racemische Produkte ergeben. Die Lebensdauer bzw. Stabilität des Carbeniumions R^+ sowie die Nukleophilie des Lösungsmittels bestimmen den sterischen Verlauf. Je nachdem ob die Produkte vorwiegend aus dem Kontaktionenpaar, dem solvensgetrennten Ionenpaar oder aus den freien, solvatisierten Ionen gebildet werden, tritt vorwiegend Inversion oder gleichviel

Inversion wie Retention (d.h. Racemisierung) ein.

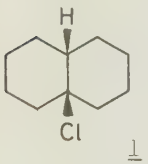
Tertiäre Carbeniumionen haben in 80 % Aethanol eine relativ lange Lebensdauer. Weil Carbeniumionen eben sind, wäre vollständige Racemisierung zu erwarten. In der Praxis überwiegt jedoch auch hier Inversion [4], d.h. die Stereochemie der Produkte wird durch Ionenpaare beeinflusst.

Hughes und Ingold [6] zeigten, dass die Produkte der Solvolyse von tert. Butyl- und tert. Amylverbindungen in 80 % Aethanol unabhängig von der Abgangsgruppe sind. Neuere Arbeiten [7] deuten hingegen darauf hin, dass die Produktverteilung (Elimination/Substitution-Verhältnis, Inversion/Retention-Verhältnis, Verhältnis isomerer Eliminationsprodukte) durch die Herkunft des Carbeniumions beeinflusst wird, wenn man zu weniger nukleophilen Lösungsmitteln oder zu sekundären Substraten übergeht. Für die Solvolyse tertiärer Alkylsubstrate in 80 % Aethanol blieben jedoch die Untersuchungen von Hughes und Ingold unwiderlegt.

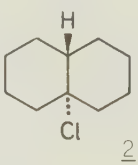
Anders als solvolytische Prozesse verlaufen Desaminierungen und verwandte Reaktionen. Dort entstehen die Carbeniumionen in exothermen Prozessen. Die Produkte dieser energiereichen Zwischenstufen (sog. heisse Ionen) sind stark vom Edukt abhängig [8].

Kürzlich untersuchten Boschung, Geisel und Grob [9] die Solvolyse von cis- und trans-9-Chlordecalin 1 und 2 sowie die solvolytische Ringschlussreaktion von 4-(Cyclohexen-1-yl)butyl-p-toluolsulfonat 3. Diese drei Prozesse sollten zum strukturell gleichen Decalylkation 4 führen.

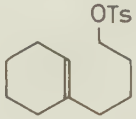
In 80 Vol. % Aethanol entstand aus cis-9-Chlordecalin 1 42 % $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5, 51 % $\Delta^{1,9}$-Oktalin 6 und die Substitutionsprodukte cis- und trans-9-Decalol 7a und 8a und cis- und trans-9-Decalyläthyläther 7b und 8b. Trans-9-Chlordecalin 2 lieferte hingegen nur die Eliminationsprodukte $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 und $\Delta^{1,9}$-Oktalin 6 im Verhältnis 3:1. Die Solvolyse von 4-(Cyclohexen-1-yl)butyltosylat 3 ergab je 22 % der Oktaline 5 und 6, 8 % cis-9-Decalol 7a, 4 % trans-9-Decalol 8a, die entsprechenden Aethyläther 7b und 8b sowie nicht ringgeschlossene Produkte.



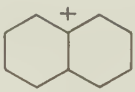
1



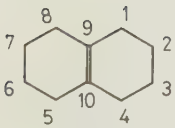
2



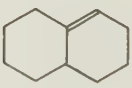
3



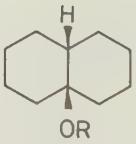
4



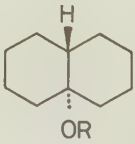
5



6



7



8

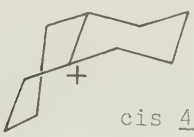
OTs = $-OSO_2-C_6H_4-CH_3$

a: R = H
b: R = C_2H_5
c: R = $-C(=O)-C_6H_4-NO_2$

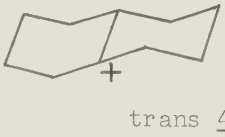
Cis- und trans-9-Chlordecalin 1 bzw. 2 liessen sich reversibel ineinander überführen. Aus der Gleichgewichtskonstante dieser Aequilibrierung wurde ein Unterschied der Freien Energie der Grundzustände von $\Delta G = 1{,}4$ kcal/Mol zugunsten des trans-Chlorids berechnet. In 80 % Aethanol reagierte das thermodynamisch beträchtlich instabilere cis-Chlorid 1 nur um den Faktor 1,35

schneller als das trans-Chlorid 2, was einem Unterschied der Freien Energie der Aktivierung $\Delta(\Delta G^{\ddagger})$ von 0,2 kcal/Mol entspricht.

Zur Erklärung dieser Resultate postulierten Boschung, Geisel und Grob [9] die Existenz zweier konformerer 9-Decalylcarbeniumionen 4a und 4b mit unterschiedlicher Faltung der Cyclohexanringe. Sie stützten diese Schlussfolgerung auf zwei grundlegende Betrachtungsweisen: das Produktkriterium und das Gleichgewicht-RGK-Kriterium.



cis 4a



trans 4b

Das Produktkriterium geht von der Annahme aus, dass die Solvolyseprodukte tertiärer Alkylhalogenide in erster Näherung unabhängig vom Edukt sein müssen, falls dasselbe Carbeniumion als Zwischenprodukt auftritt. Da die Produkte von cis- und trans-9-Chlordecalin 1 bzw. 2 signifikante Unterschiede aufweisen, folgt, dass cis- und trans-Chlorid nicht zum gleichen, sondern zu zwei verschiedenen, konformeren 9-Decalylkationen 4a und 4b ionisieren. Die Cyclisierung von 4-(Cyclohexen-1-yl)-butyltosylat 3 ergibt ähnliche Produkte wie die Solvolyse von cis-9-Chlordecalin 1. In der Ringschlussreaktion wird also das cis-Carbeniumion 4a gebildet.

Das Gleichgewicht-RGK*-Kriterium vergleicht den Unterschied der Freien Energie ΔG der Grundzustände mit den aus RGK-Messungen zugänglichen Freien Aktivierungs-Energien $\Delta G^{\ddagger}$. Aus der Differenz $\Delta G - \Delta(\Delta G^{\ddagger})$ lässt

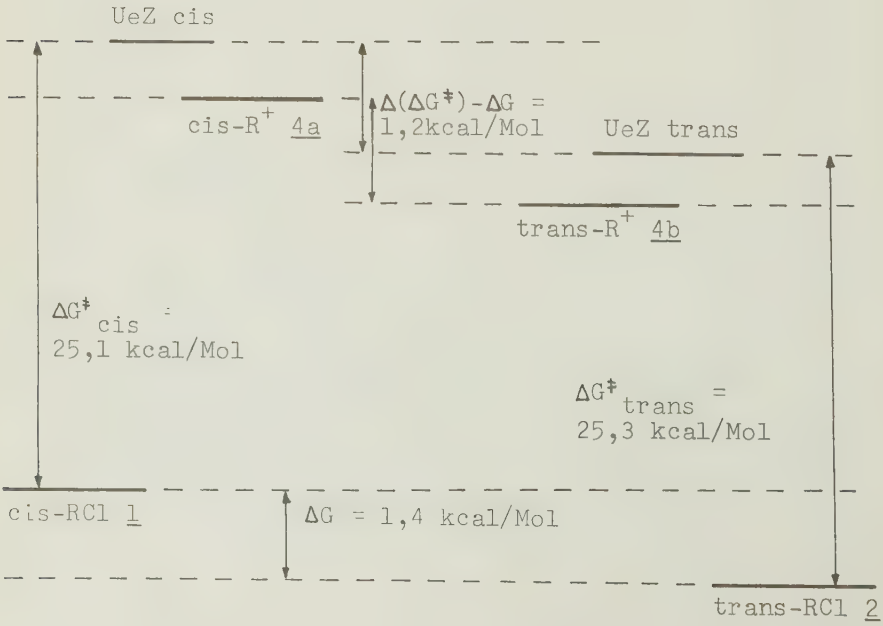
* RGK = Reaktionsgeschwindigkeitskonstante

sich ein Freier Energie-Unterschied der Uebergangszustände (UeZ) von 1,2 kcal/Mol berechnen (Schema 2).

Ein Postulat von Hammond [10] sagt aus, dass die Uebergangszustände in Carbeniumion-Reaktionen strukturell und damit auch energetisch den Carbeniumionen (R^+) sehr ähnlich sind. Aus dem signifikanten Unterschied der Freien Energie der Uebergangszustände der Solvolyse von cis- und trans-9-Chlordecalin 1 und 2 kann daher auf einen Unterschied der Freien Energie der Carbeniumionen aus cis- und trans-Chlorid von ca. 1,2 kcal/Mol geschlossen werden, d.h. es entstehen zwei verschiedene 9-Decalylkationen 4a und 4b.

Zu einem ähnlichen Schluss kamen Fort und Hornish [11] aufgrund ihrer Untersuchungen der Solvolyse von cis- und trans-9-Decalyl-p-nitrobenzoaten 7c und 8c.

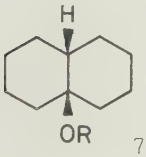
Schema 2



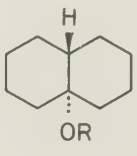
Dauben et al. [12] untersuchten die Desaminierung von 9-Aminodecalin 9. Das trans-Amin ergab vorwiegend Elimination, das cis-Amin unter Retention viel cis-Decalol 7a. Man kann daraus jedoch nicht auf konformere 9-Decalylcarbeniumionen schliessen, da auch bei der Desaminierung von isomeren Cyclohexylaminen verschiedene Produkte entstehen [8].

9-Decalylkationen 4 treten bei einer Reihe weiterer Reaktionen als Zwischenprodukte auf [13], doch findet sich nirgends eine eingehende Studie.

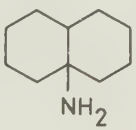
Kürzlich untersuchten Olah, Kelly und Johanson [14] die Proton-NMR-Spektren der Lösungen von cis- und trans-9-Decalol 7a bzw. 8a und Cyclodecanol 10 in FSO_3H-SbF_5-SO_2ClF ("Supersäure") bei -78° bis -130°C. Mit dieser Methode konnte nur ein Decalylkation nachgewiesen werden, das mit Wasser ein Gemisch cis-trans-isomerer 9-Decalole im Verhältnis 2:1 ergab.



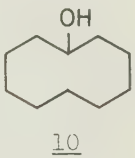
7



8

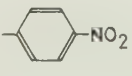


9



10

a: R = H

c: R = 

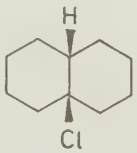
Konformere 9-Decalylradikale sind von Greene und Lowry [15] sowie von Bartlett und Mitarbeitern [16] nachgewiesen worden. Während Bartlett das unterschiedliche Verhalten von cis- und trans-9-Decalylderivaten in Radikalreaktionen mit pyramidalen Radikalen erklärt, die die

Stereochemie des Edukts beibehalten, postulieren Greene und Lowry konformere Decalylradikale, die ein ebenes Radikalzentrum aufweisen und sich nur in der Faltung der Ringe unterscheiden.

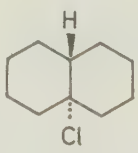
2. Problemstellung

Die oben zitierten Untersuchungen von Boschung, Geisel und Grob [9] wurden mit reinem trans-9-Chlordecalin 2 sowie mit einem Gemisch aus 60 % cis- und 40 % trans-Chlorid durchgeführt, da cis-9-Chlordecalin 1 nicht in reiner Form erhalten werden konnte.

Das erste Ziel der vorliegenden Arbeit bestand darin, reines cis-9-Chlordecalin 1 zu isolieren und Geisels Untersuchungen [17] mit den einheitlichen Isomeren zu wiederholen. Durch RGK-Messungen, Analyse der Solvolyseprodukte und Aequilibrierung der Isomeren in heterogener und homogener Lösung sollten die experimentellen Ergebnisse überprüft und damit die Schlussfolgerung bestätigt werden.



1



2

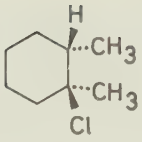
Der Hauptzweck dieser Arbeit bestand aber darin, die Zuverlässigkeit der angewandten Betrachtungsweise zu überprüfen, und zwar durch Bestimmung der RGK und der

Gleichgewichtskonstante sowie der Produkte von stereoisomeren tertiären Chloriden, bei deren Ionisierung nicht mit der Bildung konformerer Carbeniumionen zu rechnen ist.

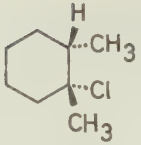
Als Beispiel wurde die Solvolyse von cis- und trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan * 11 bzw. 12 gewählt. Aus Modellbetrachtungen ist nämlich ersichtlich, dass die beiden Isomeren in ihrer bevorzugten Konformation (vgl. Kap. 4.2) zum gleichen 1,2-Dimethylcyclohexylkation 13 ionisieren müssen. In diesem Ion mit der Konformation eines abgeflachten Sessels befindet sich die Methylgruppe an C-2 in einer pseudo-äquatorialen Position. Die aus RGK-Messungen und der Gleichgewichtskonstanten der Isomerisierung berechenbaren Freien Energien der Uebergangszustände müssen in beiden Fällen gleich sein. Ferner sollte die Solvolyse von cis- und trans-Chlorid 11 bzw. 12 dieselbe Produktverteilung ergeben, falls dasselbe freie Kation 13 auftritt.

---

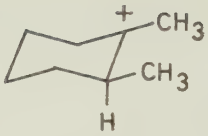
* cis und trans bezüglich der beiden Methylgruppen, in Analogie zu 9-Chlordecalin und 8-Chlorhydrindan. Nach der offiziellen IUPAC-Nomenklatur [18] heisst das cis-Chlorid 11 r-1-Chlor-1,trans-2-dimethylcyclohexan und das trans-Chlorid 12 r-1-Chlor-1,cis-2-dimethylcyclohexan.



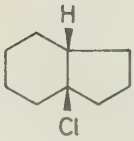
11



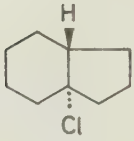
12



13

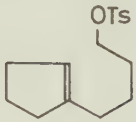


14



15

16



17

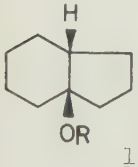
Bei der Solvolyse von cis- und trans-8-Chlorhydrindan 14 bzw. 15 entsteht dasselbe 8-Hydrindanylkation 16, das auch bei der Ringschlussreaktion von 4-(Cyclopenten-1-yl)butyl-p-toluolsulfonat 17 gebildet wird. Modelle zeigen, dass auch hier keine konformeren Carbeniumionen zu erwarten sind, da der annellierte Fünfring nur eine einzige Konformation zulässt. Die Freie Energie des Uebergangszustandes und die Produktverteilung der Isomeren 14 und 15 sollte daher gleich sein.

Experimentelle Schwierigkeiten bei der Synthese der 8-Chlorhydrindane 14 und 15 veranlassten uns, die entsprechenden cis- und trans-8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoate 18c und 19c herzustellen und zu untersuchen. Allerdings kann bei diesen Estern das Gleichgewicht-RGK-Kriterium nicht angewendet werden, weil das cis-trans-

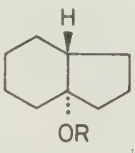
Isomerisierungs-Gleichgewicht nicht gemessen werden kann.

Im Verlaufe dieser Arbeit erhielten wir Kenntnis von analogen Untersuchungen an den 8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoaten 18c und 19c und den 1-Bicyclo[3.3.0]octyl-p-nitrobenzoaten 20 und 21 durch R.C. Fort jr. und Mitarbeitern [19].

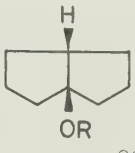
Die Ergebnisse dieser Arbeit werden zusammen mit den eigenen diskutiert.



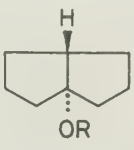
18c



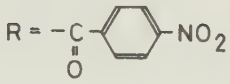
19c



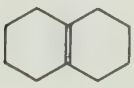
20



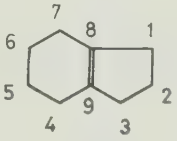
21



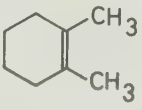
Zur Herstellung der benötigten Modellsubstanzen cis- und trans-9-Chlordecalin 1 und 2, cis- und trans-8-Chlorhydrindan 14 und 15 und cis- und trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 und 12 schien die Anlagerung von HCl an die tetrasubstituierten Olefine $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5, $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 und 1,2-Dimethylcyclohexen 23 aussichtsreich. Im nächsten Kapitel soll daher zunächst der sterische Verlauf der elektrophilen Addition von HCl an Olefine besprochen werden.



5



22



23

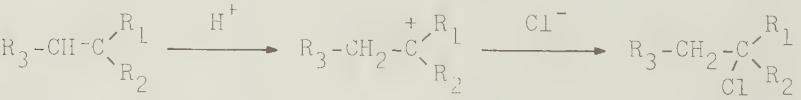
3. Synthesen der Modellverbindungen

3.1. Anlagerung von Chlorwasserstoff (HCl) an Olefine

Die Anlagerung von HCl an olefinische Doppelbindungen ist eine häufig angewendete Darstellungsmethode für Chloride [20].

Ueber die Richtung der elektrophilen Addition von HCl an eine Doppelbindung herrscht Klarheit [21]. Nach der bekannten Regel von Markownikoff wird das Chlor-Atom an das stärker (Alkyl-) substituierte ungesättigte Kohlenstoff-Atom gebunden. Ein zweistufiger Mechanismus 1, bei dem zuerst ein Proton zum stabileren Carbeniumion addiert, dann im zweiten Schritt ein Chloridion angelagert wird, vermag die Richtung der elektrophilen Addition zu erklären.

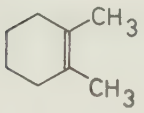
Mechanismus 1



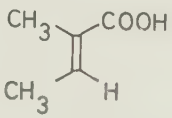
Die dirigierende Wirkung von Substituenten bei der elektrophilen Addition an die Doppelbindung kann aber nicht nur mit einem freien Carbeniumion wie in Mechanismus 1 erklärt werden. Jeder Mechanismus, der die Bildung eines zumindest teilweise positiv geladenen Kohlenstoff-Atoms ein-

schliesst, kann diesen Effekt deuten.

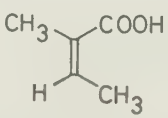
Ein besserer Einblick in den Mechanismus der HCl-Addition an Olefine ist bei der Untersuchung von Systemen zu erwarten, bei denen die Produkte einer cis- bzw. trans-Addition experimentell unterschieden werden können. Im Falle eines freien Carbeniumions nach Mechanismus 1 sollte das Chloridion gleichermassen cis wie trans zum Proton eintreten.



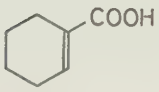
23



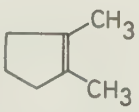
24



25



26



27

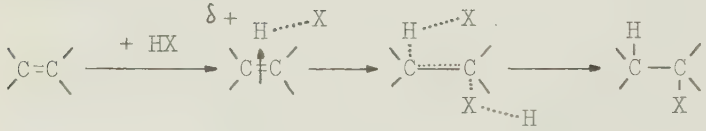
Aufgrund älterer Arbeiten über die Addition von Iodwasserstoff an Tiglin- und Angelicasäure 24 bzw. 25 [22], von Chlorwasserstoff an 1-Cyclohexencarbonsäure 26 [23], von Bromwasserstoff an 1,2-Dimethylcyclohexen 23 [24] und von Chlorwasserstoff an 1,2-Dimethylcyclopenten 27 [25] nahm man an, dass die Addition stereospezifisch und zwar trans erfolge. In Analogie zur trans-Addition von Brom an Olefine wurde ein π-Komplex 28 zwischen Olefin und dem Proton oder ein verbrücktes Protoniumion 29 vorgeschlagen. Hammond [24] [25] diskutierte Mechanismus 2, bei dem zuerst ein π-Komplex ge-

bildet und dann H und X synchron addiert werden. Der letzte Schritt stellt die Umkehrung der E2-Elimination dar, die bekannterweise bei antiplanarer Anordnung der austretenden Atome optimal verläuft.

28

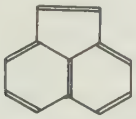
29

Mechanismus 2

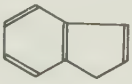


Dewar und Fahey [26] erzielten ganz andere Resultate. Bei der Anlagerung von Deuteriumbromid (DBr) an Acenaphthen 30, Inden 31 und 1-Phenylpropen 32 und von Deuteriumchlorid (DCl) an Acenaphthen unter Bedingungen, die einen Radikalmechanismus ausschliessen, wiesen die Autoren 75 % bis 90 % cis-Addition nach. Zur Erklärung aller damals bekannten Additionen von Halogenwasserstoff schlugen sie Mechanismus 3 vor, bei dem zuerst ein cisoides Ionenpaar 33 gebildet wird. Je nach der Lebensdauer des Carbeniumions entsteht aus dem cisoiden Ionenpaar 33 direkt das cis-Chlorid oder aber durch Umlagerung das transoide Ionenpaar 34, das zu trans-Chlorid weiterreagiert. Die oben erwähnten Fälle von stereospezifischer trans-Addition führ-

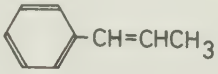
ten sie auf einen Einfluss der Carboxylgruppe bzw. konformative Effekte im Cyclohexan- und Cyclopentanring zurück, die die Bildung des transoiden Ionenpaars begünstigen sollen.



30

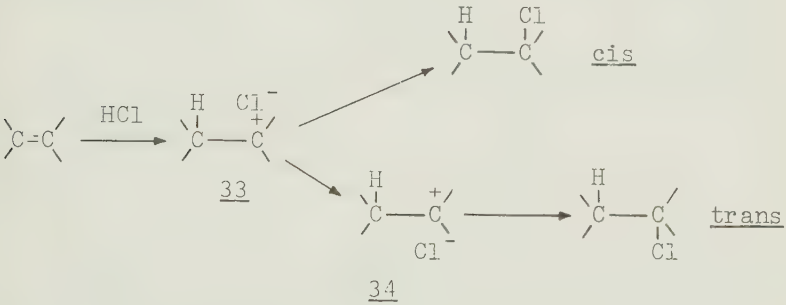


31



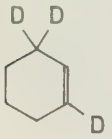
32

Mechanismus 3

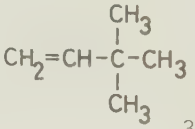


Neuere Arbeiten auf dem Gebiete der Halogenwasserstoffaddition an Olefine haben das Bild keineswegs vereinfacht. Fahey und Smith [27] fanden bei der Addition von HBr an 1,3,3 -Trideuterocyclohexen 35 95 % des trans-Additionsproduktes. Eine sorgfältige Studie der Kinetik und der Produkte der Addition von HCl in Eisessig an 3,3-Dimethyl-1-buten 36 und Styrol 37 [28], an Cyclohexen [29] und an 1,3,3-Trideuterocyclohexen 35 [30] unter Zusatz von Wasser und Tetramethylammoniumchlorid führte Fahey dazu, neben der bimolekularen Reaktion über das cisoide Ionenpaar 33 (Mechanismus 3) eine gleichzeitig ablaufende ter-

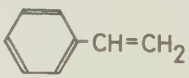
molekulare Reaktion nach Mechanismus 4 zu postulieren. Als gemeinsamer Vorläufer des cisoiden Ionenpaars 33 und des Adduktes 38 käme nach Fahey ein überbrücktes Protoniumion 29, das in einem vorgelagerten Gleichgewicht gebildet würde, durchaus in Frage.



35



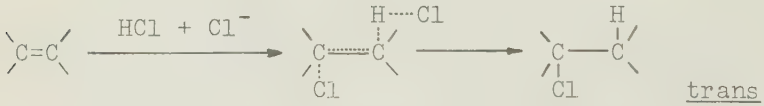
36



37

29

Mechanismus 4

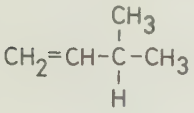


trans

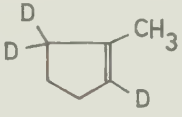
38

Bei der Reaktion von HCl mit 3-Methyl-1-buten 39 und 3,3-Dimethyl-1-buten 36 in Nitromethan stellte Pocker [31] fest, dass allfällige Umlagerungen gleichzeitig mit der Addition und nicht erst im Anschluss daran stattfinden. Er schloss daher, dass ein ionisches Zwischenprodukt auftreten müsse. Die Reaktion von DCl mit 1-Methylcyclopenten und von HCl mit 1,3,3-Trideutero-2-methylcyclopenten 40 in Nitromethan unter gleichen Bedingungen ergab 96 % ($\pm$4 %) trans-Addition. Ein weiterer Hinweis auf ein ionisches Zwischenprodukt liefert nach Pocker die Addition von DCl in Nitromethan an (E)-1-Phenylpropen 32a [32], welche zu 55 % cis- und zu 45 % trans-Addition führt. Dieses Resultat steht in Gegensatz

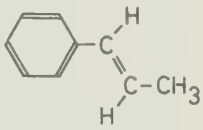
zu den Ergebnissen von Dewar und Fahey [26], welche vorwiegend cis-Addition feststellten. Pockers Ansichten lassen sich gemäss Mechanismus 5 zusammenfassen. Zuerst wird ein transoides Ionenpaar 34 gebildet, das zu trans-Chlorid weiterreagieren kann. In benzylischen Systemen entsteht aus dem transoiden Ionenpaar 34 das cisoide Ionenpaar 33 oder ein symmetrisches Ionenaddukt 41, weil konjugierte Carbeniumionen eine grössere Stabilität und somit eine längere Lebensdauer besitzen.



39

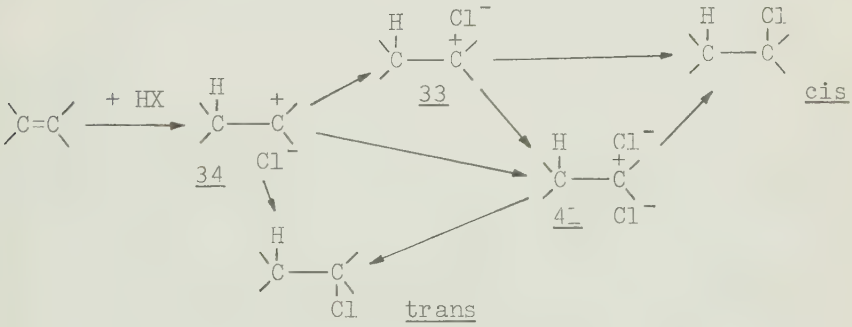


40



32a

Mechanismus 5



Pasto et al. [33] fanden bei der Reaktion von DBr in CH_3COOD mit (Z)- und mit (E)-2-Buten jeweils 85 % trans-Addition. Dieses Beispiel einer Halogenwasserstoff-Addition an ein unkonjugiertes und offenkettiges Olefin

widerspricht ebenfalls dem von Dewar und Fahey [26] vorgeschlagenen Mechanismus 3.

Die Vermutung liegt nahe, dass die unterschiedlichen und zum Teil widersprüchlichen Resultate der HCl-Addition auf unterschiedliche Reaktionsbedingungen zurückzuführen sind. In den zitierten Arbeiten wurden als Lösungsmittel Eisessig, Methylenchlorid, Pentan und Nitromethan bei Temperaturen zwischen -190° und +80° C verwendet. Das Verhältnis von cis- zu trans-Addition ist meist wenig vom Lösungsmittel und der Reaktionstemperatur abhängig [23] [26] [27]. Hammond fand zwar bei extrem tiefen Temperaturen und hoher Halogenwasserstoffkonzentration etwas mehr cis-Addition [24] [25]. Fahey [30] hingegen beobachtete in Eisessig bei hohen Temperaturen relativ mehr cis-Addition.

Geisel [17] untersuchte die Addition von HCl an $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 in verschiedenen Lösungsmitteln bei Zimmertemperatur und bei 0° C. In Aether, Chloroform, Methylenchlorid und Eisessig sowie ohne Lösungsmittel wurde 90 % bis 95 % trans-Addition beobachtet. In Petroläther trat keine Reaktion ein. Hingegen sollen nach Greene und Lowry [15] bei der Addition von HCl an $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 in Methylenchlorid bei -78° C 54 % cis-9-Chlordecalin 1 und 46 % trans-9-Chlordecalin 2 gebildet werden. Diese unterschiedlichen Resultate veranlassten uns, die HCl-Addition an die cyclischen Olefine $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5, $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 und 1,2-Dimethylcyclohexen 23 unter verschiedenen Bedingungen zu untersuchen. Damit sollte neues Material zur Deutung der elektrophilen Addition von HCl an Olefine beschafft werden.

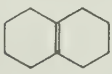
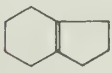
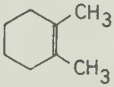
Es zeigte sich, dass der Anteil an cis-Addition in mit HCl-Gas gesättigtem Methylenchlorid bei -78° C

am grössten ist. In Aether bei 0° C hingegen überwiegt die trans-Addition. Die Reaktion war in beiden Lösungsmitteln innert 15 Min. vollständig. Die Isomerenzusammensetzung änderte sich auch bei längerer Einwirkung von HCl-Gas nicht mehr. Bei höheren Temperaturen war die Reaktionsgeschwindigkeit infolge geringerer Löslichkeit von HCl in Methylenchlorid und Aether kleiner, was auch von Brown [34] festgestellt worden war.

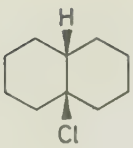
$\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 ergab in Methylenchlorid 33 % cis- und 67 % trans-9-Chlordecalin 1 bzw. 2, in Aether fast nur trans-Chlorid 2. Aus der Reaktion von $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 mit HCl in Methylenchlorid wurde cis-8-Chlorhydrindan 14, in Aether trans-8-Chlorhydrindan 15 isoliert. 1,2-Dimethylcyclohexen 23 lieferte in Methylenchlorid vorwiegend cis-, in Aether trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 bzw. 12. Die Resultate sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

Tabelle 1

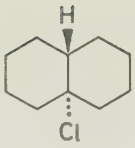
Addition von HCl an die cyclischen Olefine 5, 22 und 23

	CH_2Cl_2(-78°C) cis : trans	$C_2H_5OC_2H_5$(0°C) cis : trans	Gleichgewicht cis : trans bei 46° *
 + HCl 5	33 : 67 vgl.[15]54:46	5 : 95	11 : 89
 + HCl 22	88 : 12	7 : 93	84 : 16
 + HCl 23	75 : 25	7 : 93	29 : 71

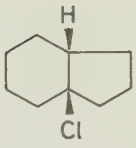
* vgl. Kapitel 4.1



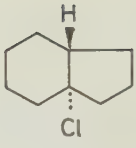
1



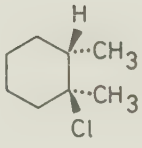
2



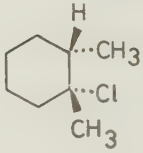
14



15



11



12

Fahey [30] und Pocker [31] zeigten, dass die elektrophile Addition von HCl an Olefine 2. Ordnung in bezug auf die HCl-Konzentration ist. Im vorliegenden Falle hatte die HCl-Konzentration auch einen Einfluss auf die Isomerenzusammensetzung bei der Reaktion mit $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5. Wird nämlich HCl-Gas in eine Lösung des Oktalins in Methylenchlorid bei -78° eingeleitet, so entstehen die cis-trans-9-Chlordecaline 1 und 2 im Verhältnis 10:90, was im Widerspruch zu den Resultaten von Greene und Lowry [15] steht. Wird hingegen reines Methylenchlorid bei -78° mit HCl-Gas gesättigt und dann das Olefin 5 zugegeben, so resultiert ein cis-trans-Verhältnis von 33:67.

Die Addition von HCl in Pentan bei -78° ergibt 85 % trans-9-Chlordecalin 2. Die bevorzugte Bildung von cis- bzw. trans-9-Chlordecalin hängt somit nicht direkt mit der Polarität des Lösungsmittels zusammen.

Dass bei der Addition von HCl an die Olefine 5, 22 und 23 in Aether nicht einfach das Gleichgewichtsgemisch der cis-trans-Isomeren entsteht, geht aus Tabelle 1 hervor. Klar wird diese Tatsache insbesondere am Beispiel des $\Delta^{8,9}$-Hydrindens 22, welches mit HCl in Aether 93 % des thermodynamisch bedeutend weniger stabilen trans-8-Chlorhydrindans 15 bildet. Dieses entsteht somit nicht durch Umlagerung von primär gebildetem cis-Chlorid 14.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass durch geeignete Wahl der Reaktionsbedingungen vorwiegende trans- oder cis-Addition erreicht wird. Eine mechanistische Deutung, die ja auch die zitierten Arbeiten über HCl-Anlagerungen erklären müsste, ist bisher jedoch nicht möglich.

3.2. Halodecarboxylierung von tert. Carbonsäuren

Ein weiterer gangbarer Syntheseweg zu den drei Paaren von isomeren tert. Alkylchloriden 1 und 2, 11 und 12 sowie 14 und 15 stellt die Halodecarboxylierung von Carbonsäuren dar. Kochi [35] beobachtete, dass bei der Behandlung von Carbonsäuren mit Bleitetraacetat in Gegenwart von Lithiumchlorid oder anderen anorganischen Halogeniden in benzolischer Lösung Alkylchloride gebildet werden. Primäre und sekundäre Chloride wurden aus den entsprechenden Säuren in sehr guten Ausbeuten erhalten. Bei tertiären Carbonsäuren verlief die Halodecarboxylierung weniger gut. Geisel [17] verbesserte die Methode von Kochi

durch die Verwendung von Dimethylformamid und Eisessig als Lösungsmittel und N-Chlorsuccinimid als Chlordonator. Mit dieser Variante, welche eine Reaktion in homogener Lösung erlaubt, wurden bei tertiären Substraten bessere Ausbeuten erzielt.

Die von Geisel [17] untersuchte Halodecarboxylierung der 9-Decalincarbonsäuren 42a und 43a zu den 9-Chlordecalinen 1 und 2 wurde von Enderle [36] auf 2-(2-Bicyclo[2.2.2]octyl)-2-methylpropionsäure 44 und von Kuhnen [37] auf 1-Bicyclo[2.2.2]octancarbonsäure 45 mit Erfolg übertragen. Auch mit sekundären Carbonsäuren wurden nach der modifizierten Arbeitsweise gute Resultate erhalten, während primäre Carbonsäuren geringe Ausbeuten ergaben und Benzoesäure überhaupt kein Halodecarboxylierungsprodukt lieferte [37] (Tabelle 2).

Die Reaktion wurde zunächst mit cis- und trans-9-Decalincarbonsäure 42a bzw. 43a wiederholt, dann auf cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a und cis-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure * 47a übertragen, um Aufschluss über den sterischen Verlauf der Halodecarboxylierung zu erhalten.

---

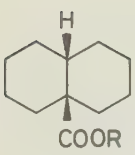
* cis bezüglich der beiden Methylgruppen in Analogie zu 9-Decalincarbonsäure und 8-Hydrindancarbonsäure. Nach der offiziellen IUPAC-Nomenklatur [18] heisst Verbindung 47a 1,trans-2-Dimethylcyclohexan-r-1-carbonsäure.

Tabelle 2

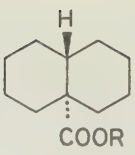
Halodecarboxylierung von Carbonsäuren mit Bleitetraacetat und N-Chlorsuccinimid in Dimethylformamid / Eisessig 5:1

Edukt	Produkt	Ausbeute	Lit.
Benzoesäure	Chlorbenzol	0%	(37)
3,3-Dimethylbuttersäure	Neopentylchlorid	12%	(37)
Pelargonsäure	n-Octylchlorid	30%	(37)
2-Aethylbuttersäure	3-Chlorpentan	61%	(37)
Cyclohexancarbonsäure	Cyclohexylchlorid	83%	(37)
1-Bicyclo[2.2.2]-octancarbonsäure 45	1-Chlor-bicyclo[2.2.2]octan	95%	(37)
2-(2-Bicyclo[2.2.2]-octyl)-2-methylpropionsäure 44	2-(2-Chlor-2-propyl)-bicyclo[2.2.2]octan	65%	(36)
cis-9-Decalincarbonsäure 42a	9-Chlordecalin cis 1 : trans 2 25% : 75%	85%	(17)
trans-9-Decalincarbonsäure 43a	9-Chlordecalin cis 1 : trans 2 18% : 82%	85%	(17)
cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a	8-Chlorhydrindan cis 14:trans 15 95% : 5% *	60%	diese Arbeit
cis-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure 47a	1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan cis 11:trans 12 46% : 54%	80%	diese Arbeit

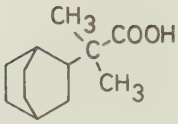
* Isomerenverhältnis durch partielle Solvolyse verfälscht, vgl. dazu die Diskussion S. 26



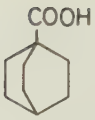
42



43



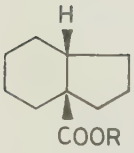
44



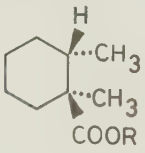
45

a : R = H

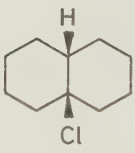
b : R = CH_3



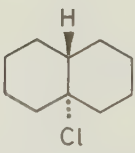
46



47



1

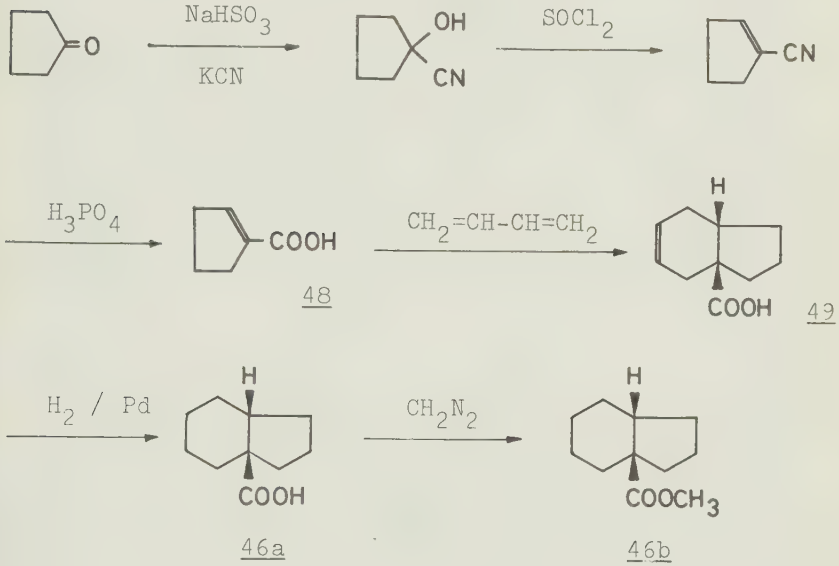


2

Die Einheitlichkeit der isomeren 9-Decalincarbonsäuren 42a und 43a wurde durch Ueberführung in die entsprechenden Methylester 42b und 43b mit Diazomethan und deren gaschromatographische Analyse überprüft. Die Halodecarboxylierung von trans-9-Decalincarbonsäure 43a ergab 18 % cis-9-Chlordecalin 1 und 82 % trans-9-Chlordecalin 2; cis-9-Decalincarbonsäure 42a lieferte 25 % cis- und 75 % trans-9-Chlordecalin, also nur wenig mehr cis-Chlorid.

Cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a wurde nach Christol und Solladié [38] [39] durch Diels-Alder-Reaktion von Cyclopenten-1-carbonsäure 48 mit Butadien und Hydrierung der entstandenen cis-5-Hydrinden-8-carbonsäure 49 über Palladiumkohle synthetisiert. Cyclopenten-1-carbonsäure 48 ist aus Cyclopentanon über das Cyanhydrin des Cyclopentanons und Cyclopenten-1-cyanid zugänglich [40]. Die

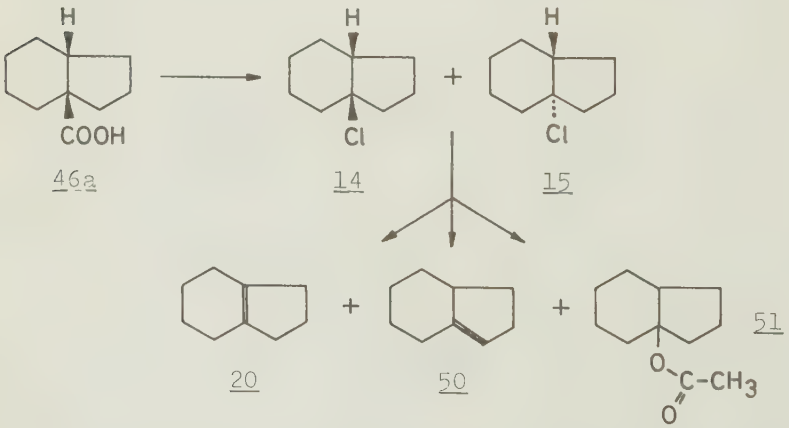
Reinheit der cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a wurde durch Ueberführung in den Methylester 46b mit Diazomethan und dessen gaschromatographische Analyse überprüft.



Die Halodecarboxylierung von cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a mit Bleitetraacetat und N-Chlorsuccinimid in Dimethylformamid/Eisessig lieferte vorerst entmutigende Resultate. Im Reaktionsgemisch konnten nur die Hydrindene 22 und 50 sowie Acetate nachgewiesen werden, bei welchen es sich wahrscheinlich um cis- und trans-8-Hydrindanylacetat 51 handelte. Die Vermutung lag nahe, dass letztere über das primär gebildete Chlorid durch Reaktion mit Eisessig entstanden waren. Nach Geisel [17] und Kuhnen [37] wird die stark exotherme Halodecarboxylierung jeweils durch Erwärmen des Reaktionsgemisches unter Stickstoff auf 40° bis 55° ausgelöst. Wurde durch

Kühlung eine Temperaturerhöhung über 50° C vermieden, so gelang es, in ca. 60 % Ausbeute neben Olefinen und Acetaten ein Gemisch der isomeren 8-Chlorhydrindane zu isolieren, welches 95 % cis-8-Chlorhydrindan 14 und 5 % trans-8-Chlorhydrindan 15 enthielt.

Wie später gezeigt werden wird, reagiert das trans-Chlorid 15 in solvolytischen Reaktionen bei 50° ca. zehnmal rascher als das cis-Chlorid 14. Aus dem obigen Isomerenverhältnis kann daher nicht ohne weiteres auf die Stereochemie der Halodecarboxylierung geschlossen werden, denn das instabilere trans-Chlorid 15 wird unter den gegebenen Bedingungen bevorzugt solvolysiert.

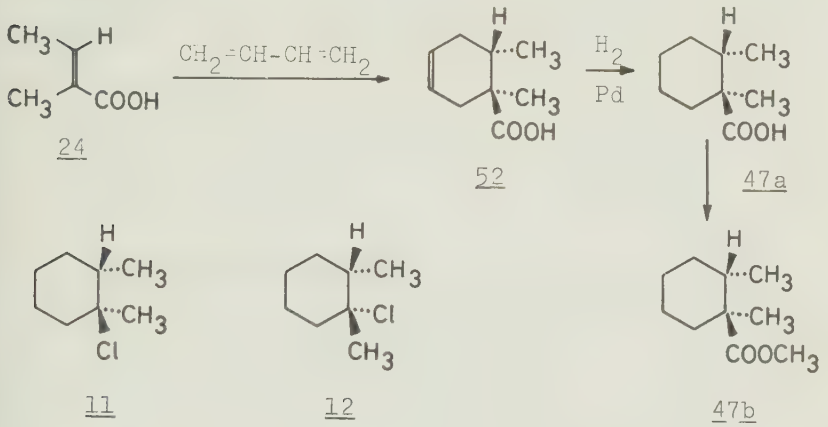


Durch Diels-Alder-Reaktion von Tiglinsäure 24 mit Butadien und anschliessender Hydrierung der cis-1,2-Dimethyl-4-cyclohexencarbonsäure * 52 über Palladiumkohle wurde nach Christol und Solladié [38] [41] die cis-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure * 47a erhalten. Der mit Diazomethan hergestellte Methylester 47b war gaschromatographisch einheitlich.

Die Halodecarboxylierung mit Bleitetraacetat

* vgl. Bemerkung auf S. 22

und N-Chlorsuccinimid in Dimethylformamid/Eisessig ergab 80 % 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan, und zwar 46 % des cis-Chlorids 11 und 54 % des trans-Isomeren 12.

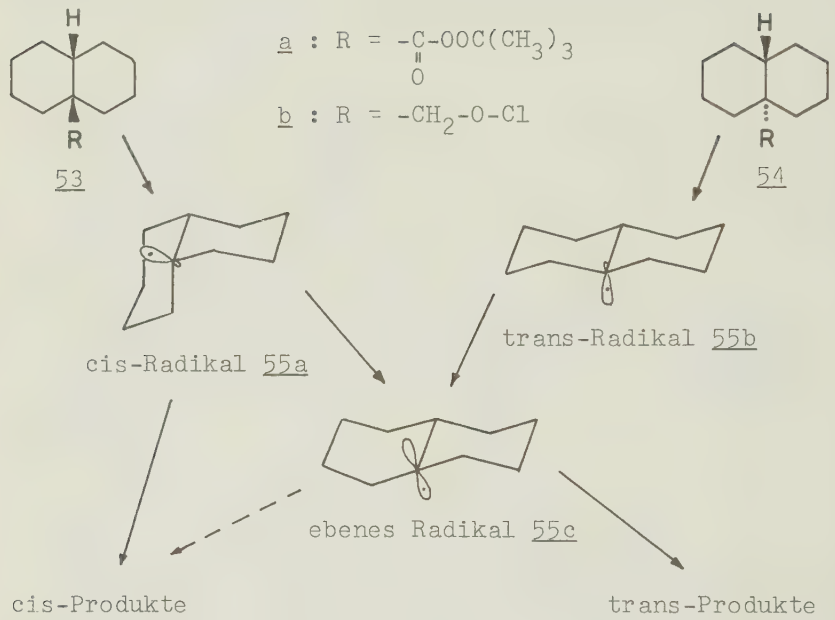


24 52 11 12 47b

Der Mechanismus der Halodecarboxylierung wurde nicht weiter untersucht. In Analogie zur Decarboxylierung von Carbonsäuren mit Bleitetraacetat ist jedoch anzunehmen, dass ein Radikalmechanismus vorliegt [35].

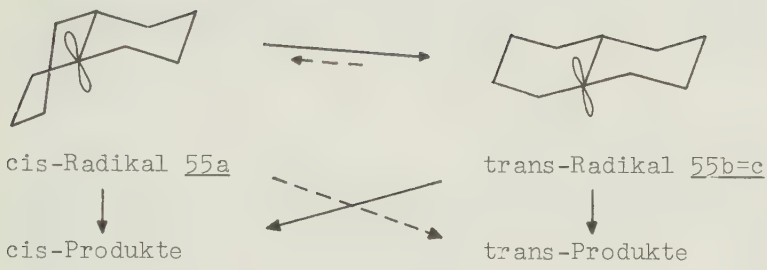
Ueber den sterischen Verlauf der Halodecarboxylierung ist noch wenig bekannt. Bartlett [16] sowie Greene und Lowry [15] wiesen bei der thermischen Zersetzung von 9-tert. Butylperestern 53a und 54a bzw. 9-Carbinylhypochloriten 53b und 54b von cis- und trans-Decalin das Auftreten der isomeren 9-Decalylradikale 55a und 55b nach (Schema 3).

Schema 3



Nach Bartlett [16] entsteht aus dem cis-Perester 53a zuerst das tetraedrische cis-Radikal 55a, aus dem trans-Perester 54a das tetraedrische trans-Radikal 55b. 55a und 55b lagern dann zum trigonal planaren Radikal 55c um. Da bei der Einebnung des Radikals 55a zu 55c die Sesselform des einen Cyclohexanringes umklappen muss, bei der analogen Reaktion des Radikals 55b zu 55c aber nicht, kann durch geeignete experimentelle Methoden das cis-Radikal 55a zumindest teilweise abgefangen werden. Schema 4, das die Radikale 55b und 55c nicht unterscheidet und nur ebene Radikale berücksichtigt, würde die Versuchsresultate ebenfalls erklären. 55a und 55b bzw. c wären dann konformere Radikale [15].

Schema 4

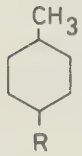


Bei der Halodecarboxylierung von cis- und trans-9-Decalincarbonsäure 42a und 43a entstehen wiederum cis- und trans-Radikale 55a und 55b, die durch N-Chlorsuccinimid teilweise abgefangen werden, bevor sie sich in ein gemeinsames Radikal 55c umgelagert haben.

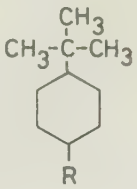
Die Halodecarboxylierung von cis-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure 47a ergibt die isomeren 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexane 11 und 12 in einem Verhältnis, wie es bei Reaktionen über Cyclohexylradikale zu erwarten ist [42]. Jensen, Gale und Rodgers fanden bei der Hunsdiecker-Reaktion der Silbersalze von cis- und trans-4-Methylcyclohexancarbonsäure 56a bzw. cis- und trans-4-tert. Butylcyclohexancarbonsäure 57a je ca. 50 % cis- und 50 % trans-Bromcyclohexane 56b bzw. 57b [43]. Stolow und Giants [44] erhielten bei der Halodecarboxylierung von cis- und trans-4-tert. Butylcyclohexancarbonsäure 57a mit Bleitetraacetat und Lithiumchlorid in Benzol nach der ursprünglichen Methode von Kochi [35] 67 % cis- und 33 % trans-1-Chlor-4-tert. Butylcyclohexan 57c. Weshalb das cis-Chlorid mit Chlor in axialer Position bevorzugt wird, ist nicht geklärt *. Bei der Halodecarboxylierung von cis-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure 47a überwiegt ebenfalls

* vgl. dazu die Diskussion in [43]

das Isomere mit Chlor in axialer Position (vgl. Kap. 4.2). Die Isomerenanteile könnten jedoch auch auf einen sterischen Einfluss der Methylgruppe in 2-Stellung zurückzuführen sein.

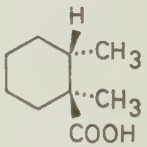


56



57

a : R = COOH
b : R = Br
c : R = Cl



47a

3.3. Konfigurationsbestimmung der Chloride

a) Aufgrund der Herstellungsweise aus Olefin und Chlorwasserstoff kann die Konfiguration der Chloride nicht zugeordnet werden (vgl. Kap. 3.1). Allerdings lassen die Syntheseresultate einen Schluss zu: Ist nämlich die Konfiguration eines cis- trans-Isomerenpaares gesichert, so kann die Konfiguration der beiden andern Isomerenpaare daraus abgeleitet werden. Es darf nämlich angenommen werden, dass der sterische Verlauf der HCl-Addition an die vorliegenden Olefine, die alle einen Cyclohexanring enthalten, unter identischen Reaktionsbedingungen gleich bleibt.

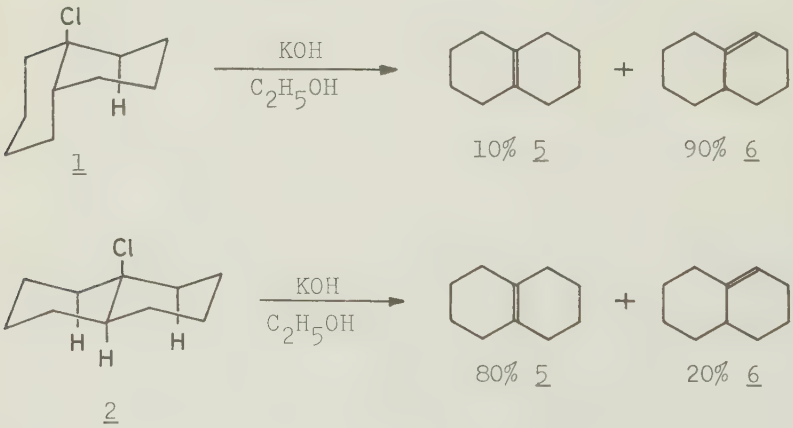
b) Durch Vergleich der experimentellen und berechneten Gleichgewichtslage der cis-trans-Isomerisierung kann die Konfiguration von cis- und trans-9-Chlordecalin 1 bzw.

2 und von cis- und trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 bzw. 12 zugeordnet werden (vgl. Kap. 4). Für das Hydrindansystem liegen zu wenig Daten vor, die eine sichere Abschätzung der Gleichgewichtslage erlauben würden.

c) Aus der Konfiguration der durch Solvolyse erhaltenen Substitutionsprodukte kann die Konfiguration der eingesetzten Chloride abgeleitet werden. Die Reaktionsprodukte in 80 % Aethanol, 50 % Aceton und 70 % Dioxan sind in Kapitel 6 zusammengestellt. Bei der Solvolyse von tertiären Substraten ohne Nachbargruppenbeteiligung wird mehrheitlich Inversion, mindestens aber gleichviel Inversion wie Retention gefunden (vgl. Kap. 1). Die Resultate der Solvolyse der 8-Chlorhydrindane 14 und 15 und der 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexane 11 und 12 bestätigen die Konfigurationszuordnung, da das Verhältnis von Inversion zu Retention in allen Fällen grösser als 1,5 ist. Die Solvolyse von cis-9-Chlordecalin 1 ergibt gleichviel Inversion wie Retention. Aus dem trans-Isomeren 2 entsteht als einziges Substitutionsprodukt der Alkohol mit umgekehrter Konfiguration. Die Struktur der erhaltenen Alkohole und Aethyläther darf als gesichert betrachtet werden (Kap. 3.4).

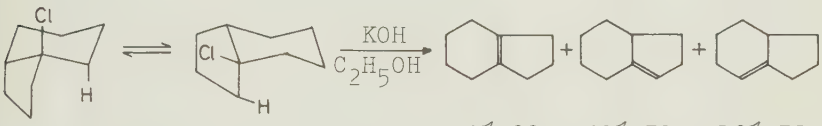
d) Die E2-Elimination von Chlorwasserstoff mit Basen ist eine in der Literatur oft beschriebene Methode zur Konfigurationsaufklärung von Halogeniden. Sie beruht auf der bevorzugten Abspaltung desjenigen H-Atoms, welches antiplanar zum austretenden Halogen angeordnet ist [24] [25] [45]. Greene und Lowry [15] untersuchten die HCl-Abspaltung von 9-Chlordecalin mit äthanolischer Kalilauge. Aus dem cis-Isomeren 1 erhielten sie 90 % $\Delta^{1,9}$-

Oktalin 6 und 10 % $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5, aus dem trans-Isomeren 2 21 % $\Delta^{1,9}$-Oktalin 6 und 79 % $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5, in guter Uebereinstimmung mit dem Resultat von Geisel [17] (20 % 6 und 80 % 5). Das cis-Isomere 1 liefert mehrheitlich das weniger stabile Olefin 6, weil sich das einzige antiplanare β-H-Atom in 1-Stellung befindet. Das trans-Chlorid 2 besitzt 3 β-Wasserstoffatome in antiplanarer Anordnung zum Chloratom, ein tertiäres an C-10 und je ein sekundäres in 1- und 8-Stellung. Somit wird bevorzugt das stabilere tetrasubstituierte Olefin 5 gebildet.



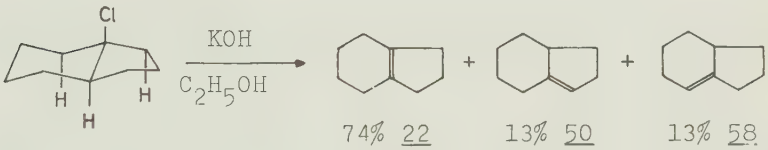
Die analoge Chlorwasserstoff-Abspaltung wurde mit den 8-Chlorhydrindanen 14 und 15 und mit den 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexanen 11 und 12 durchgeführt. Cis-8-Chlorhydrindan 14 lieferte 49 % $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 mit einer trisubstituierten Doppelbindung im Fünfring. $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 mit der Doppelbindung im Sechsring wurde zu 12 % gebildet. Die Ausbeute des thermodynamisch stabilsten $\Delta^{8,9}$-Hydrindens 22 betrug 39 %, obwohl dieses nur

durch eine syn-periplanare cis-Elimination entstehen kann. Eine nachträgliche Umlagerung des Olefins 58 zu 22 konnte experimentell ausgeschlossen werden. Trans-8-Chlorhydrindan 15 ergab durch antiplanare trans-Elimination 74 % tetrasubstituiertes $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 neben je 13 % der trisubstituierten Olefine 50 und 58. Die Produkte der E2-Elimination stützen somit die vorgenommenen Konfigurationszuordnung in der Hydrindan-Reihe.



14

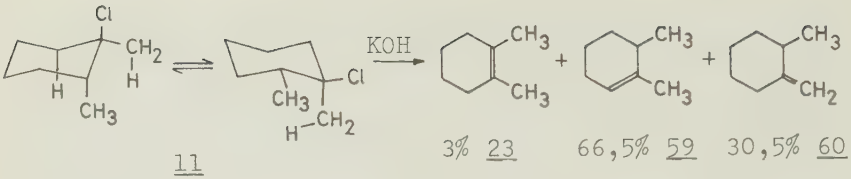
39% 22 49% 50 12% 58



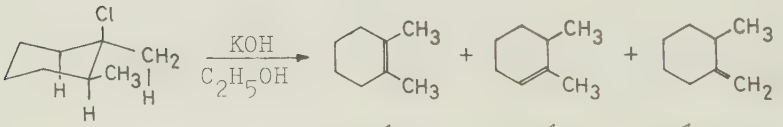
15

74% 22 13% 50 13% 58

Den Erwartungen entsprechend verlief die E2-Elimination bei den 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexanen 11 und 12. Beim cis-Isomeren 11 wurde durch antiplanare trans-Elimination 66 1/2 % 2,3-Dimethylcyclohexen 59 und 30 1/2 % 1-Methyl-2-methylencyclohexan 60 erhalten. Ganze 3 % entfielen auf die sterisch ungünstige cis-Elimination zu 1,2-Dimethylcyclohexen 23. Das trans-Chlorid 12 ergab durch antiplanare trans-Elimination 83 1/2 % tetrasubstituiertes Olefin 23, 13 1/2 % trisubstituiertes Olefin 59 und 3 % disubstituiertes Olefin 60.



11



12

e) Allinger und Liang [46] haben ein Verfahren von Krimm et al. [47] weiterentwickelt, welches erlaubt, aus der Lage der C-Cl-Streckschwingung im IR-Spektrum auf die Konformation eines Chlorcyclohexans zu schliessen. Die Frequenz der C-Cl-Streckschwingung ist abhängig von der Anzahl Alkylreste bzw. H-Atome in antiplanarer Anordnung (Tabelle 3). Die experimentellen Werte bestätigen zusammen mit einer Konformationsanalyse (Kap. 4.2) die Konfiguration der 6 Chloride 1, 2, 11, 12, 14 und 15 (Tabelle 4).

Tabelle 3

C-Cl-Streckschwingung in Funktion der antiplanaren ß-Substituenten [46].

3 H-Atome (HHH)	540 - 580 cm^{-1}
1-Alkylrest / 2 H-Atome (CHH)	610 - 620 cm^{-1}
2 Alkylreste / 1 H-Atom (CCH)	650 - 700 cm^{-1}

Tabelle 4

C-Cl-Streckschwingungen der Chloride 1, 2, 11, 12, 14, 15

cis-9-Chlordecalin 1 (CCH)	633 cm^{-1}
trans-9-Chlordecalin 2 (HHH)	540 cm^{-1}
cis-8-Chlorhydrindan 14 ("CCH")	645 cm^{-1}
trans-8-Chlorhydrindan 15 ("HHH")	545 cm^{-1}
cis-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 (CCH⇌CHH)	643 cm^{-1}
trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 12 (HHH)	548cm^{-1}/570c

f) Zwischen Konformation und Polarität von Cyclohexanderivaten bestehen gesetzmässige Zusammenhänge. Schon früh wurde versucht, Beziehungen zwischen Struktur und physikalischen Eigenschaften dieser Verbindungen zu formulieren [48]. Im vorliegenden Fall sind Zusammenhänge zwischen cis-trans-Konfiguration und Retentionszeit in der Gaschromatographie (GC) feststellbar. Die Retentionszeit der Chloride, Alkohole und Aethyläther in 9-Decalyl-, 8-Hydrindanyl- und 1,2-Dimethylcyclohexylderivaten war auf den untersuchten GC-Säulen (Carbowax 20M stark polar, SE 30 und SE 52 polar) bei den trans-Isomeren durchwegs kürzer als bei den cis-Isomeren.

Trennungen mit polaren GC-Säulen beruhen in erster Linie auf der unterschiedlichen Polarität der Substrate und nur in zweiter Linie auf Siedepunktdifferenzen, die allerdings wiederum eine Funktion der Polarität sein können. Cyclohexanderivate mit elektronegativen Substituenten in aequatorialer Stellung sind polarer [49] und weisen daher längere Retentionszeiten auf [50] als ihre Analogen mit axialer Anordnung der Substituenten. Diese Regel trifft auch in den vorliegenden Fällen zu. Aus der gesicherten Konfiguration der cis-trans-isomeren Alkohole und Aethyläther kann die Konfiguration der Chloride abgeleitet werden, da deren Konformationsgleichgewichte (vgl. Kap. 4.2) und Polaritätsunterschiede nicht wesentlich verschieden sind.

g) Proton-NMR-Spektren werden vielfach mit Erfolg zur Konfigurationsbestimmung von Cyclohexanderivaten verwendet. Insbesondere der Vergleich von Tieftemperatur- mit Normaltemperaturspektren liefert häufig Aussagen über Konformationsgleichgewichte [51]. In den vorliegenden

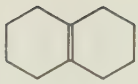
tertiären Chloriden fehlt das zur Interpretation geeignete Proton am α-C. Das breite Signal des β-Methinprotons ist zum Teil mit den Signalen der Ring-Methylen-Protonen verschmolzen und wenig aussagekräftig. Auch die chemische Verschiebung und die Aufspaltung des Signals der Methylgruppen lassen keinen Schluss zu.

Die NMR-Spektren aller Chloride zeigten bis zu -60° C keine Veränderungen gegenüber Normaltemperaturspektren. Bei noch tieferen Temperaturen konnten aus experimentellen Gründen (Viskosität der Proben) keine Messungen durchgeführt werden.

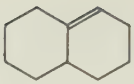
3.4. Synthesen der Olefine, Alkohole, Aethyläther und p-Nitrobenzoate

3.4.1. Decalin-Derivate

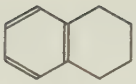
$\Delta^{1,9}$-Oktalin 6 wurde neben 30 % $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 bei der Wasserabspaltung aus 1-Decalol mit Borsäure nach einer Vorschrift von Dauben [52] erhalten. Die Reduktion von Tetralin 61 mit Lithium in Aethylendiamin ergab $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5, das über die Nitrosochlorverbindung gereinigt wurde [52] [53]. Cis-9-Decalol 7a wurde durch Hydroborierung von $\Delta^{9,10}$-Oktalin nach einer Vorschrift für die Hydroborierung von 1,2-Dimethylcyclohexen 23 von H.C. Brown [54] hergestellt. Trans-9-Decalol 8a entstand durch Reduktion des 9,10-Epoxyds aus $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 und Perbenzoesäure mit $LiAlH_4$.



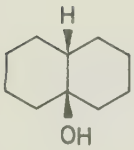
5



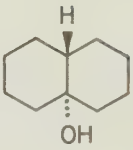
6



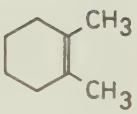
61



7a



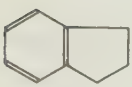
8a



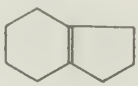
23

3.4.2. Hydrindan-Derivate

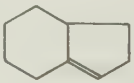
Die Reduktion von Indan 62 mit Lithium in Aethylendiamin nach Reggel [55] ergab $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22, das destillativ gereinigt wurde. Als Vergleichssubstanzen wurden noch $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 und $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58, die beide in der Literatur [56] [57] beschrieben sind, hergestellt. Die Synthese von $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 nach Christol et al. [56] ist jedoch für einen eindeutigen Strukturbeweis des Olefins 58 ungeeignet, weil in beträchtlichem Masse eine Wanderung der Doppelbindung eintritt.



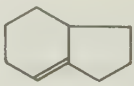
62



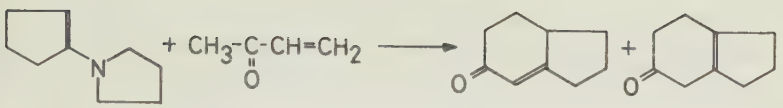
22



50



58

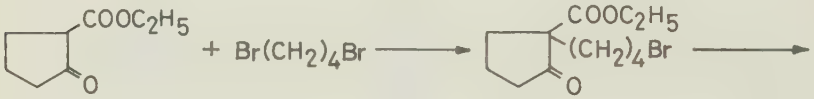


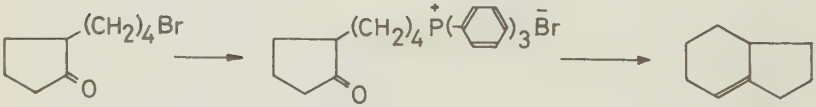
63 64 65

Die Kondensation von Methylvinylketon mit dem Pyrrolidin-Enamin von Cyclopentanon 63 [58] ergab ein Gemisch aus 3a,4,5,6-Tetrahydroindanon-6 64 und dem durch Wanderung der Doppelbindung entstandenen 4,5,6,7-Tetrahydroindanon-5 65, welches durch Säulenchromatographie aufgetrennt wurde. Die Reduktion des α,β-ungesättigten Ketons 64 nach der modifizierten Wolff-Kishner-Reaktion von Huang-Minlon [59] lieferte 80 % $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 und 20 % eines Gemisches von drei oder vier isomeren Hydrindenen, die durch Chromatographie über eine 10 % Silbernitrat-Kieselgelsäule abgetrennt wurden. Versuche zur Reduktion des α,β-ungesättigten Ketons 64 unter schonenderen Bedingungen [60] führten nicht zum Ziel.

Die Identifizierung der Hydrindene 50 und 58 aufgrund spektroskopischer Daten allein [56] schien zu wenig zuverlässig. Daher wurde versucht, diese Olefine durch eine strukturspezifische Synthese herzustellen. Durch intramolekulare Cyclisierung des Triphenylphosphoniumsalzes von 2-(4-Brombutyl)cyclopentanon 66 mit NaH in Dimethylsulfoxid [61] wurde in 55 % Ausbeute $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 in isomerenfreier Form gebildet. Damit wurde unseres Wissens erstmals ein cyclisches Olefin durch Ringschluss mittels der Wittig-Schöllkopf-Reaktion [62] hergestellt. 2-(4-Brombutyl)cyclopentanon 66 ist nach

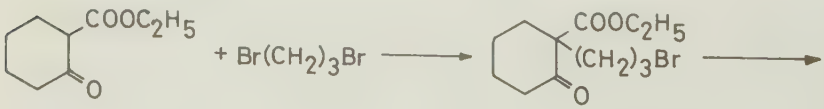
Mayer und Alder [63] aus dem Kaliumsalz des 2-Cyclopentanoncarbonsäureäthylesters durch einseitige Kondensation mit 1,4-Dibrombutan und anschliessender Esterhydrolyse und Decarboxylierung mit Bromwasserstoffsäure zugänglich.



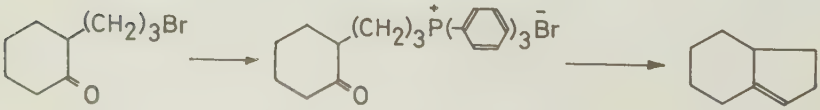


66 58

Analog dazu wurde aus 2-Cyclohexanoncarbonsäureäthylester und 1,3-Dibrompropan über 1-(3-Brompropyl)-2-cyclohexanon-1-carbonsäureäthylester 67 das bisher nicht beschriebene 2-(3-Brompropyl)cyclohexanon 68 hergestellt. Der Ringschluss des Triphenylphosphoniumbromides von 68 ergab mit NaH in Dimethylsulfoxid 59 % isomerenfreies $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50.

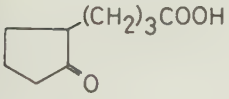


67

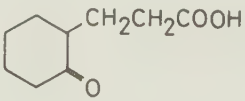


68 50

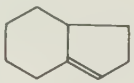
Nicht ganz den Erwartungen entsprechend verlief der oxydative Abbau der Olefine 50 und 58 zu den entsprechenden Ketocarbonsäuren 69 und 70. Sowohl die Ozonolyse in Methylenchlorid bei -78° mit anschliessender Oxydation durch Silberoxid in Wasser [64] als auch die Oxydation mit Natriumperiodat und Kaliumpermanganat in einem Aceton-Wasser-Gemisch [65] ergaben nur je ca. 30 % eines Säuregemisches, das neben weiter abgebauten Säuren auch die erwarteten Ketocarbonsäuren 69 bzw. 70 enthielt. 2-Cyclopentanonbuttersäure 69 [66] und 2-Cyclohexanonpropionsäure 70 [67] [58] wurden zu Vergleichszwecken nach bekannten Methoden synthetisiert.



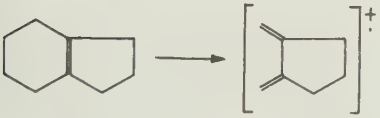
69



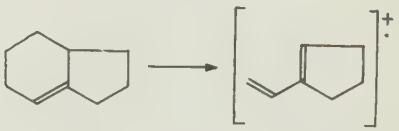
70



50



22 71



58 72

Im Massenspektrum der Cyclohexenderivate 22 und 58 ist ein Massenpeak bei m/e = 94 zu erwarten. Dieser entspricht den Radikalionen 71 bzw. 72, die in einer Retro-Diels-Alder-Reaktion gebildet werden, und sollte im Spektrum des Cyclopentenderivates 50 nicht auftreten.

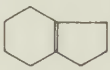
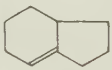
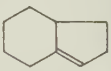
Die Massenspektren der drei Olefine 22, 50 und 58 sehen sich sehr ähnlich, was vielleicht darauf zurückzuführen ist, dass sich im Einlassystem die Olefine 50

und 58 zum stabileren $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 umlagern. Dennoch bestätigt ein sorgfältiger Vergleich der Peak-Intensitäten die Struktur der Olefine (Tabelle 5).

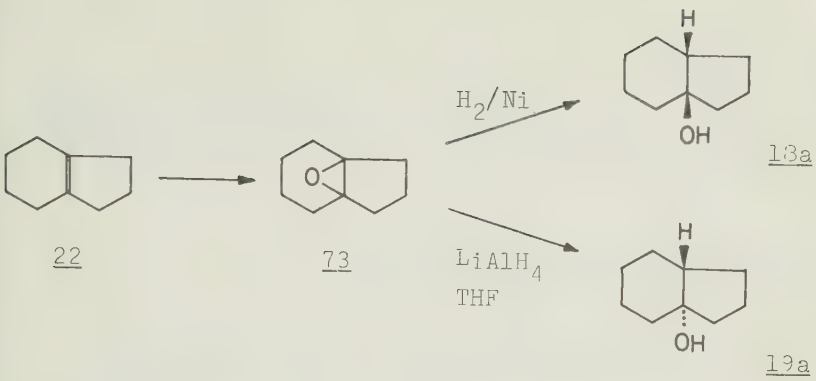
Tabelle 5

Spektroskopische Daten der Hydrindene 22, 50 und 58

In Klammern die Werte von Christol et al. [56]

	 22	 58	 50
IR: C-H-Streckschwingung des Vinylprotons (cm^{-1})	--	3020 (3020)	3035 (3043)
NMR: Chemische Verschiebung δ des Vinylprotons relativ zu TMS (ppm)	--	5,30 (5,27)	5,17 (5,17)
MS: Intensität des Retro-Diels-Alder-Peaks m/e = 94 relativ zum Molekülpeak m/e = 122	1,44	1,53	1,00

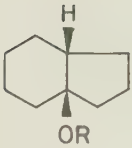
Zur Herstellung der 8-Hydrindanole wurde $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 mit Peressigsäure nach Korach [68] in 8,9-Epoxihydrindan 73 übergeführt. Die Druckhydrierung des Epoxids 73 mit Raney-Nickel in Ameisensäuremethylester ergab cis-8-Hydrindanol 18a, die Reduktion mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran [69] trans-8-Hydrindanol 19a. Letzteres zersetzt sich bei längerem Stehen unter Bildung von $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22.



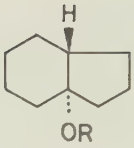
22 73 18a 19a

Die zur Herstellung von Aethern tertiärer Alkohole übliche Methode der Umsetzung von Kaliumalkoholat mit Alkylhalogeniden ergab im Falle der 8-Hydrindanole durchwegs schlechte Ausbeuten. Die Kaliumsalze von cis- und trans-8-Hydrindanol 18a bzw. 19a reagierten vermutlich infolge sterischer Hinderung nur sehr langsam mit Aethyliodid oder Diäthylsulfat.

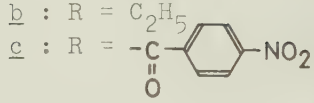
Die Aetherbildung gelang schliesslich nach einer leicht abgeänderten Methode von H.C. Brown [70]. Das Lithiumsalz des Alkohols wurde mit Butyllithium in Hexan hergestellt und nach der Entfernung des Lösungsmittels mit Aethyliodid in Hexamethylphosphorsäuretriamid umgesetzt, was zu einigermassen befriedigenden Ausbeuten an cis-8-Aethoxihydrindan 18b und trans-8-Aethoxihydrindan 19b führte. Die p-Nitrobenzoesäureester 18c und 19c entstanden durch Reaktion der Kaliumalkoholate in Toluol mit p-Nitrobenzoesäurechlorid.



18

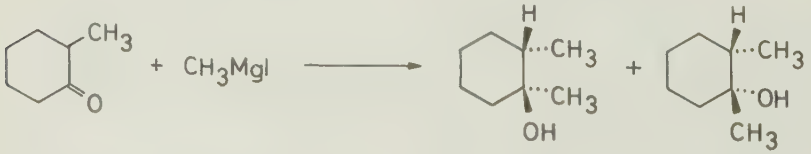


19

a : R = H
b : R = C_2H_5
c : R = 

3.4.3. Dimethylcyclohexan-Derivate

Nach einer Vorschrift von Pasto und Klein [71] wurde 2-Methylcyclohexanon mit Methylmagnesiumiodid umgesetzt, wobei sich ein Gemisch von 21 % cis- und 79 % trans-1,2-Dimethylcyclohexanol* 74a bzw. 75a bildete. Die Dehydratisierung dieses Alkoholgemisches mit Phosphorsäure ergab ein Olefingemisch aus 77 % 1,2-Dimethylcyclohexen 23, 22 % 2,3-Dimethylcyclohexen 59 und 1 % 1-Methyl-2-methylencyclohexan 60. Die Olefine 23 und 59 [24] [71] und 60 [72] sind in der Literatur beschrieben. Die Dimethylcyclohexene 23 und 59 wurden durch präparative Gaschromatographie aus dem Reaktionsprodukt der Dehydratisierung isoliert und durch Infrarot- und NMR-Spektroskopie identifiziert (Tabelle 6). 1-Methyl-2-methylencyclohexan 60 konnte durch Umsatz von 2-Methylcyclohexanon mit Methyltriphenylphosphoniumbromid in einer Wittig-Schöllkopf-Reaktion nach einer Vorschrift für Methylencyclohexan [61] [62] erhalten werden.

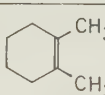
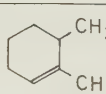
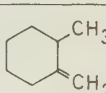


74a 75a

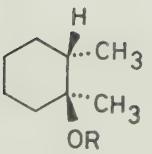
* 1,trans-2-Dimethylcyclohexan-r-ol 74a bzw. 1,cis-2-Dimethylcyclohexan-r-ol 75a [18].

Tabelle 6

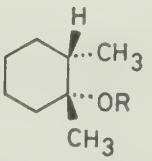
Spektroskopische Daten von 1,2-Dimethylcyclohexen 23 2,3-Dimethylcyclohexen 59 und 1-Methyl-2-methylen-cyclohexan 60

	 23	 59	 60
IR: C-H-Streckschwingung des Vinylprotons (cm^{-1})	--	3028	3080
NMR: Chemische Verschiebung δ des Vinylprotons relativ zu TMS (ppm)	--	5,30 (1 H)	4,50 (2 H)

Cis-1,2-Dimethylcyclohexanol 74a und trans-1,2-Dimethylcyclohexanol 75a wurden analog den 8-Hydrindanolen 18a bzw. 19a in stereospezifischen Synthesen hergestellt. 1,2-Dimethylcyclohexen 23 wurde mit Peressigsäure in 1,2-Dimethylepoxicyclohexan 76 übergeführt. Die Reduktion des Epoxids 76 mit Lithiumaluminiumhydrid ergab trans-1,2-Dimethylcyclohexanol 75a, die Hydrierung mit Raney-Nickel vorwiegend cis-1,2-Dimethylcyclohexanol 74a.

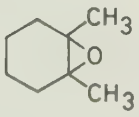


74



75

a : R = H
b : R = C_2H_5



76

Die cis- und trans-Alkohole 74a und 75a wurden mit Butyllithium in ihre Lithiumsalze übergeführt und mit Aethyliodid umgesetzt. Das entstandene Gemisch aus cis-1-Aethoxi-1,2-dimethylcyclohexan 74b und Alkohol 74a bzw. trans-1-Aethoxi-1,2-dimethylcyclohexan 75b und Alkohol 75a wurde gaschromatographisch untersucht, jedoch nicht präparativ aufgetrennt.

4. Isomerisierungs-Gleichgewicht der Chloride

4.1. Aequilibrierung der Chloride

Die Interpretation der Solvolysegeschwindigkeit der 9-Chlordecaline 1 und 2, der 8-Chlorhydrindane 14 und 15 und der 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexane 11 und 12 erfordert die Kenntnis der Unterschiede der Freien Energie ΔG der cis- und trans-Isomeren. Aus der Gleichgewichtskonstante K lässt sich die Energie-Differenz der Grundzustände nach der Gleichung

$$\Delta G = -RT \ln K \qquad (R = \text{Gaskonstante})$$

berechnen.

Greene und Lowry [15] bestimmten die Gleichgewichtskonstante K für cis- und trans-9-Chlordecalin durch Aequilibrierung der Chloride in konz. wässriger Salzsäure mit Zusatz von 20 % wasserfreiem Zinkchlorid während 7 Tagen bei 46°. Diese Methode lieferte auch bei

den 8-Chlorhydrindanen und 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexanen gute Resultate, d.h. sowohl aus reinem cis- und trans-Chlorid als auch aus Mischungen verschiedener Zusammensetzung wurde innerhalb der Fehlergrenze immer dasselbe Gleichgewichtsgemisch erhalten. 10 % bis 15 % der Reaktionsprodukte konnten allerdings nicht identifiziert werden. 8-Chlorhydrindan ergab zusätzlich durch HCl-Elimination 15 % Olefin.

Die Aequilibrierung der Chloride mit konz. wässriger Salzsäure erfolgt in zwei Phasen, die ineinander sehr wenig löslich sind. Auf diese Weise wird das Gleichgewicht für flüssige, nicht solvatisierte Chloride bestimmt. Die Uebertragung der Resultate auf die kinetischen Messungen in 80 % Aethanol setzt voraus, dass die Solvatisierung der isomeren Chloride die Lage des Gleichgewichts nicht wesentlich beeinflusst. Zur Prüfung dieser Annahme wurde die Aequilibrierung auch in homogener Lösung durchgeführt.

Die Chloride zeigten in den Lösungsmitteln Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dichloräthan bei 46° keine Tendenz zur Isomerisierung; auch nach Sättigung mit HCl-Gas trat teilweise Elimination von HCl unter Bildung von Olefinen ein. Bei Zusatz von Bortrifluorid oder Zinkchlorid zersetzten sich die Lösungsmittel. Einzig mit Chlorwasserstoff-gesättigtem Tetrachlorkohlenstoff über einem Bodenkörper von Zinkchlorid konnte bei 46° eine Aequilibrierung beobachtet werden. Die Resultate sind in Tabelle 7 zusammengestellt.

Tabelle 7

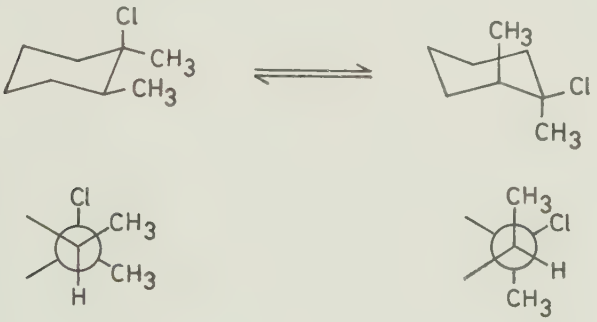
Isomeren-Gleichgewichtsgemisch und Differenz der Freien Energie ΔG der Grundzustände bei 46° C

	20% $ZnCl_2$ in 36 % Salzsäure (heterogen)		CCl_4 mit HCl gesättigt über $ZnCl_2$ (homogen)	
	cis:trans	$\Delta G(\frac{kcal}{Mol})$	cis:trans	$\Delta G(\frac{kcal}{Mol})$
9-Chlordecalin 1 ⇌ 2	11:89	1,30	ca. 10:90	--
8-Chlorhydrindan 14 ⇌ 15	84:16	-1,06	81:19	-0,93
1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 ⇌ 12	29:71	0,56	25:75	0,70

4.2. Berechnung der Konformeren- und Isomeren-Gleichgewichte

Die Energieunterschiede zwischen konformeren bzw. zwischen cis-trans-isomeren Cyclohexan-Derivaten sind häufig bestimmt worden [73] [74]. Diese Daten erlauben es, die energiegünstigsten Konformationen zu ermitteln und die Gleichgewichtslage der cis-trans-isomeren Chloride grob abzuschätzen.

Trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan kann in den beiden Sesselformen 12a und 12b vorliegen. Nach Eliel [74] ist axiales Chlor um 0,4 kcal/Mol weniger stabil als aequatoriales Chlor und eine axiale Methylgruppe 1,7 kcal/Mol weniger stabil als eine aequatoriale Methylgruppe. Für die "gauche"-Wechselwirkung der beiden Methylgruppen wurde 0,9 kcal/Mol [73] eingesetzt. Daraus ergibt sich, dass Konformation 12a um ca. 2,1 kcal/Mol stabiler ist als Konformation 12b und daher im Konformerengleichgewicht stark überwiegt.

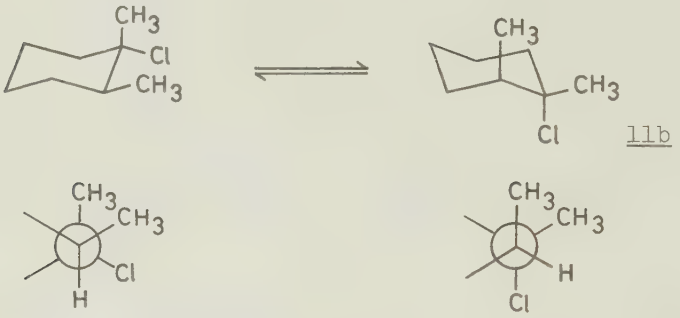


Cis-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan tritt in den beiden Sesselformen 11a und 11b auf. Die Berechnung aufgrund der obigen Daten und eines Wertes von 0,2 kcal/Mol für eine Chlor-Methyl-"gauche"-Wechselwirkung * ergibt, dass Konformation 11a um ca. 0,2 kcal/Mol stabiler

---

*Axiales Chlor mit zwei Chlor-Methylen-"gauche"-Wechselwirkungen ist um 0,4 kcal/Mol weniger stabil als aequatoriales Chlor. Daraus ergibt sich für eine Chlor-Methyl-"gauche"-Wechselwirkung ein Wert von ca. 0,2 kcal/Mol. Zur Bestimmung von Methyl-Hydroxyl-"gauche"-Wechselwirkungen in 1,2-disubstituierten Cyclohexanderivaten vgl. [75].

ist als Konformation 11b und damit im Konformerengleichgewicht leicht überwiegt.



11a 11b

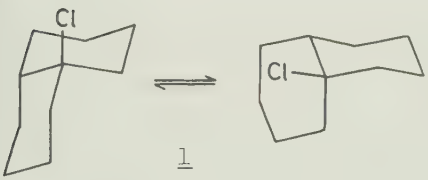
Nach derselben Methode wurde der Energieunterschied zwischen den diastereoisomeren Chloriden 11 und 12, d.h. den Konformationen 11a und 12a berechnet. Die Summe der Energieinkremente für axiale bzw. äquatoriale Substituenten und für die Wechselwirkungen der Methylgruppe an C-2 mit dem Chloratom und der Methylgruppe an C-1 ergibt einen Enthalpie-Unterschied $\Delta H = 1{,}3$ kcal/Mol zugunsten des trans-Isomeren 12. Für den Entropieunterschied ist im vorliegenden Falle nur die Mischungsentropie massgebend, da sich cis- und trans-Chlorid in den Symmetrieeigenschaften nicht unterscheiden. Die Mischungsentropie lässt sich nach Eliel et al. [76] aus den Molenbrüchen der Konformation 11a und 11b bzw. 12a und 12b berechnen. Der geschätzte Unterschied der Freien Energie ΔG beträgt bei 46° nach der Formel

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

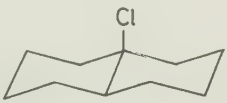
aufgrund der obigen Werte ca. 1,0 kcal/Mol zugunsten des trans-Isomeren 12. Der Vergleich mit dem experimentellen Wert von 0,6 kcal/Mol (Kap. 4.1.) zeigt, dass die von

mono- und 1,3- bzw. 1,4-disubstituierten Cyclohexanverbindungen abgeleiteten Werte für das vorliegende 1,1,2-trisubstituierte Cyclohexylmodell eine rohe Abschätzung ermöglichen.

Experimentell wurde für das Gleichgewicht zwischen cis- und trans-Decalin bei Zimmertemperatur ein Unterschied der Freien Energie $\Delta G = 2,6$ kcal/Mol gefunden [77]. Ein Substituent in 9-Stellung destabilisiert das trans-Isomere relativ stärker als das cis-Isomere, da im trans-Isomeren vier neue "gauche"-Wechselwirkungen vorliegen gegenüber zwei im cis-Isomeren. Für 9-Methyldecalin wurde experimentell ein Unterschied der Freien Energie $\Delta G = 0,4$ kcal/Mol zugunsten des trans-Isomeren bestimmt [78]. Unter der Annahme, dass eine Chlor-Methylen-"gauche"-Wechselwirkung ein Viertel einer "gauche"-Wechselwirkung zwischen Methylgruppen beträgt *, ergibt sich, dass trans-9-Chlordecalin 2 ca. 2,0 kcal/Mol stabiler sein muss als cis-9-Chlordecalin 1. Der experimentell bestimmte Freie Energie-Unterschied beträgt $\Delta G = 1,3$ kcal/Mol.



1

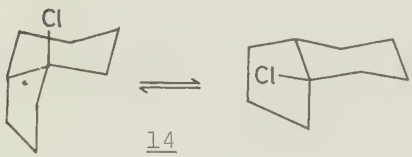


2

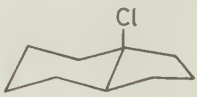
---

* vgl. Bemerkung Seite 49

Am unsichersten ist die Abschätzung des Unterschiedes der Freien Energie von cis-8-Chlorhydrindan 14 und trans-8-Chlorhydrindan 15, weil in der trans-Hydrindan-Reihe durch Verdrehung der Bindungswinkel im Cyclohexan- und Cyclopentanring eine zusätzliche Spannung entsteht [79]. Trans-Hydrindan ist bei Zimmertemperatur rund 0,3 kcal/Mol stabiler als cis-Hydrindan [80]. Makarova et al. [81] fanden für 8-Methylhydrindan einen Freien Energie-Unterschied von 0,6 kcal/Mol zugunsten des trans-Isomeren. Der Vergleich mit den entsprechenden Kohlenwasserstoffen versagt aber in diesem Fall, denn im Gleichgewicht der isomeren 8-Chlorhydrindane überwiegt das cis-Chlorid 14 stark.



14



15

5. Kinetische Versuche

Die Reaktionsgeschwindigkeits-Konstanten (RGK) der Solvolyse der cis- und trans-Isomeren von 9-Chlordecalin 1 und 2, 8-Chlorhydrindan 14 und 15 und 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 und 12 wurden in 80 Vol.% Aethanol auf konduktometrischem Wege bestimmt [82]. Durch Variation der Basenkonzentration konnte nachge-

wiesen werden, dass die beobachtete Leitfähigkeitsänderung tatsächlich dem allgemeinen Zeitgesetz erster Ordnung

$$d(\text{Edukt}) / dt = k\ (\text{Edukt})$$

gehorcht. Die RGK wurden bei drei Temperaturen gemessen und mit Hilfe der Arrhenius-Gleichung

$$k = Ae^{-\Delta E^{\ddagger}/RT}$$

nach der Methode der kleinsten Quadrate die Aktivierungsenergie $\Delta E^{\ddagger}$ und der Stossfaktor A berechnet. Die Aktivierungsentropie ergab sich aus einer Formel von Streitwieser [83]:

$$\Delta S^{\ddagger} = R \ln hA/ek^{*}T$$

(k*= Boltzmann-Konstante, h = Plancksche Konstante)

Die Aktivierungsenthalpie $\Delta H^{\ddagger}$ und die Freie Aktivierungsenergie $\Delta G^{\ddagger}$ wurden nach den Gleichungen

$$\Delta H^{\ddagger} = \Delta E^{\ddagger} - RT \qquad (R = \text{Gaskonstante})$$
$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger}$$

berechnet. Alle RGK-Werte und Aktivierungsparameter sind auf 46° C, die Temperatur der Aequilibrierungen, bezogen.

Die Auswertung der Leitfähigkeit/Zeit-Kurve der ersten drei Halbwertszeiten der Solvolyse erfolgte mit einem Computer nach der Methode der kleinsten Quadrate [84]. Zur Bestimmung der RGK von 8-Chlorhydrindan, welches nur als cis-trans-Isomerengemisch vorlag, wurde ein von Geisel [17] entwickeltes Verfahren verwendet: Die Auswertung der Leitfähigkeit/Zeit-Kurve der zweiten und dritten Halbwertszeit eines an cis-Isomeren angereicherten Gemisches ergab die RGK von cis-8-Chlorhydrindan, da wegen der ca. zehnmal grösseren RGK von trans-8-Chlor-

hydrindan nach einer Halbwertszeit über 99,5 % cis-Isomeres vorlag. Zur Bestimmung der RGK von trans-8-Chlorhydrindan wurde ein Gemisch eingesetzt, das überwiegend das trans-Isomere enthielt. Aus der prozentualen Zusammensetzung des Isomerengemisches zur Zeit t=0 und der RGK des cis-Isomeren liess sich durch Berechnung des Leitfähigkeitsanteiles des cis-Isomeren und durch Subtraktion dieses Anteiles von der gesamten Leitfähigkeit der Leitfähigkeitsanteil des trans-Isomeren bestimmen. Die Auswertung erfolgte wiederum durch einen Computer nach der Methode der kleinsten Quadrate.

Zur Kontrolle dieser Auswertemethode wurde die Reaktion von 8-Chlorhydrindan auch in 70 Vol.% Dioxan gemessen. Da das cis- und das trans-Isomere nach dem gleichen Mechanismus solvolysieren und eine ähnliche Struktur aufweisen, sollte das Geschwindigkeitsverhältnis k_{cis}/k_{trans} in erster Näherung lösungsmittelunabhängig sein. Sowohl in 80 % Aethanol als auch in 70 % Dioxan betrug k_{cis}/k_{trans} = 0,092, was die Zuverlässigkeit der Auswertemethode bestätigt.

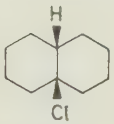
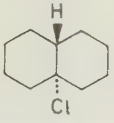
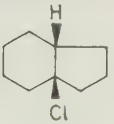
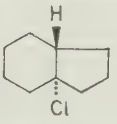
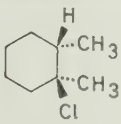
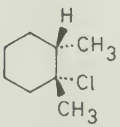
Die RGK des isomerenfreien cis-9-Chlordecalins 1 ist in guter Uebereinstimmung mit dem von Geisel [17] mit cis-trans-Gemischen gemessenen Wert.

Die RGK-Werte und Aktivierungsparameter sind in den Tabellen 8 bis 15 zusammengestellt.

In der 8-Hydrindanyl-Reihe wurden zusätzlich die RGK der p-Nitrobenzoesäureester 18c und 19c bestimmt, da diese einfacher zu handhaben waren als die thermisch labilen Chloride. Die Resultate sind in den Tabellen 16 und 17 aufgeführt.

Tabelle 8

RG-Konstanten erster Ordnung in 80 Vol.% Aethanol

Verbindung	°C	RGK (sec^{-1})
 cis 1	62,00	$3,23 \times 10^{-4}$
	70,00	$7,40 \times 10^{-4}$
	70,00	$7,66 \times 10^{-4}$ * [17]
	78,00	$1,64 \times 10^{-3}$
	46,00	$5,39 \times 10^{-5}$ *
 trans 2	61,86	$2,53 \times 10^{-4}$ [17]
	70,10	$5,81 \times 10^{-4}$ [17]
	78,07	$1,21 \times 10^{-3}$ [17]
	46,00	$4,71 \times 10^{-5}$ *
 cis 14	29,73	$2,18 \times 10^{-4}$
	39,88	$7,39 \times 10^{-4}$
	49,86	$2,11 \times 10^{-3}$
	46,00	$1,42 \times 10^{-3}$ *
 trans 15	20,00	$1,16 \times 10^{-3}$
	29,73	$3,44 \times 10^{-3}$
	39,88	$8,55 \times 10^{-3}$
	46,00	$1,55 \times 10^{-2}$ *
 cis 11	60,05	$2,94 \times 10^{-4}$
	69,07	$7,57 \times 10^{-4}$
	78,08	$1,83 \times 10^{-3}$
	46,00	$6,13 \times 10^{-5}$ *
 trans 12	60,05	$2,74 \times 10^{-4}$
	69,07	$6,48 \times 10^{-4}$
	78,08	$1,46 \times 10^{-3}$
	46,00	$6,50 \times 10^{-5}$ *

* extrapolierte Werte

Tabelle 9

Relative RG-Konstanten in 80 Vol.% Aethanol bei 46°

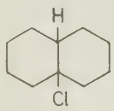
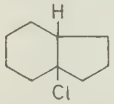
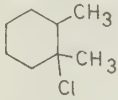
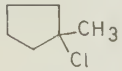
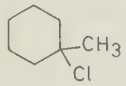
Verbindung		k_{rel}	Literatur
	cis trans	0,461 0,403	
	cis trans	12,1 132	
	cis trans	0,524 0,555	
$(CH_3)_3C-Cl$		1,00	[2]
		42	[85]
		0,35	[85]

Tabelle 10

Aktivierungsparameter der Solvolyse in 80 Vol.% Aethanol bei 46°

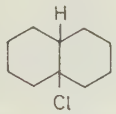
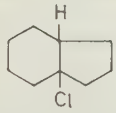
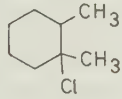
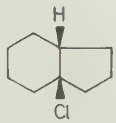
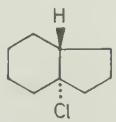
Verbindung		$\Delta E^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta S^{\ddagger}$ cal/MolGrad	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta G^{\ddagger}$ kcal/Mol
	cis	23,8	-5,7	23,1	24,95
	trans	22,6	-9,7	21,9	25,04
	cis	21,9	-4,9	21,3	22,88
	trans	18,3	-11,4	17,7	21,36
	cis	23,6	-6,0	23,0	24,87
	trans	21,6	-12,1	21,0	24,83

Tabelle 11

RG-Konstanten in 70 Vol.% Dioxan

Verbindung		°C	RGK (sec^{-1})	k_{rel}
	cis	30,08	$1,52 \times 10^{-4}$	
		40,02	$4,70 \times 10^{-4}$	
		50,03	$1,33 \times 10^{-3}$	
	14	46,00	$8,82 \times 10^{-4}$ *	0,092
	trans	20,07	$7,56 \times 10^{-4}$	
		30,08	$2,14 \times 10^{-3}$	
		40,02	$5,51 \times 10^{-3}$	
	15	46,00	$9,56 \times 10^{-3}$ *	1,00

* extrapolierte Werte

Tabelle 12

RG-Konstanten in 50 Vol.% Aceton

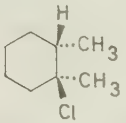
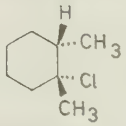
Verbindung	°C	RGK (sec^{-1})	k_{rel}
 cis 11	34,75 44,86 54,64 46,00	$2,95 \times 10^{-4}$ $8,51 \times 10^{-4}$ $2,39 \times 10^{-3}$ $9,84 \times 10^{-4}$	1,27
 trans 12	34,75 44,86 54,64 46,00	$2,56 \times 10^{-4}$ $6,76 \times 10^{-4}$ $1,75 \times 10^{-3}$ $7,73 \times 10^{-4}$	1,00

Tabelle 13

Aktivierungsparameter der Solvolyse in 70 Vol.% Dioxan bei 46°

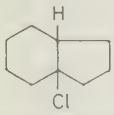
Verbindung	$\Delta E^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta S^{\ddagger}$ cal/MolGrad	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta G^{\ddagger}$ kcal/Mol
 cis	21,2	-8,3	20,5	23,18
trans	18,2	-13,0	17,5	21,67

Tabelle 14

Aktivierungsparameter der Solvolyse in 50 Vol.% Aceton bei 46°

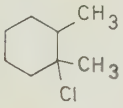
Verbindung		$\Delta E^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta S^{\ddagger}$ cal/MolGrad	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta G^{\ddagger}$ kcal/Mol
	cis	21,1	-8,3	20,5	23,11
	trans	19,4	-14,2	18,7	23,26

Tabelle 15

RGK-Verhältnis k_{cis}/k_{trans} und Unterschied der Freien Aktivierungsenergie $\Delta(\Delta G^{\ddagger})$ bei 46°

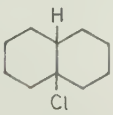
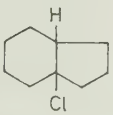
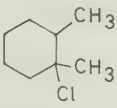
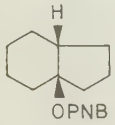
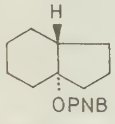
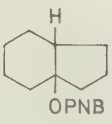
Verbindung	Lösungsmittel	k_{cis}/k_{trans}	$\Delta(\Delta G^{\ddagger})$(kcal/Mol
	80% Aethanol	1,15	0,09
	80% Aethanol 70% Dioxan	0,092 0,092	-1,52 -1,51
	80% Aethanol 50% Aceton	0,944 1,27	-0,04 0,15

Tabelle 16

RG-Konstanten in 50 Vol.% Aceton und 80 Vol.% Aethanol von 8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoat *

50 % Aceton	°C	RGK (sec^{-1})	k_{rel}
 cis 18c	80,0	$8,07 \times 10^{-5}$	
	87,9	$1,72 \times 10^{-4}$	
	95,0	$3,20 \times 10^{-4}$	
	105,0	$7,94 \times 10^{-4}$**	0,289
 trans 19c	71,9	$1,18 \times 10^{-4}$	
	80,0	$2,72 \times 10^{-4}$	
	87,9	$5,80 \times 10^{-4}$	
	105,0	$2,75 \times 10^{-3}$**	1,00

80 % Aethanol	°C	RGK (sec^{-1})	k_{rel}
 cis	105,0	$1,98 \times 10^{-4}$	0,330
trans	105,0	$6,00 \times 10^{-4}$	1,00

* Messungen von A.F. Boschung

** extrapolierte Werte

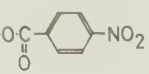
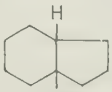
OPNB = -p-nitrobenzoat 

Tabelle 17

Aktivierungsparameter der Solvolyse von 8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoat in 50 Vol.% Aceton bei 80° C

Verbindung	$\Delta E^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta S^{\ddagger}$ cal/MolGrad	$\Delta H^{\ddagger}$ kcal/Mol	$\Delta G^{\ddagger}$ kcal/Mol
 cis	24,3	-10,9	23,6	27,40
trans	24,6	- 7,4	23,9	26,55

6. Präparative Solvolysen

6.1. 9-Chlordecalin

Die Produkte der präparativen Solvolyse 0,01 molarer Lösungen von cis- und trans-9-Chlordecalin 1 und 2 in 80 Vol.% Aethanol bei 70° sind in Tabelle 18 zusammengestellt. Die Produktanteile änderten sich nicht bei der Zugabe von 1,2 Moläquivalenten Triäthylamin. Zur Isolierung der Produkte wurden die Reaktionslösungen mit Wasser verdünnt, in einem Kutscher-Steudel-Apparat mit Pentan extrahiert und die Pentanlösungen gaschromatographisch untersucht.

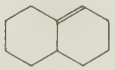
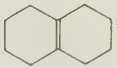
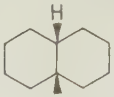
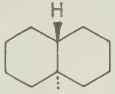
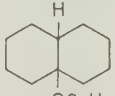
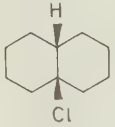
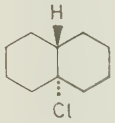
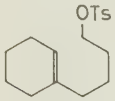
Aus dem trans-Chlorid 2 entstanden fast nur Eliminierungsprodukte, aus dem cis-Chlorid 1 dazu 14 % Substitutionsprodukte. Zum Vergleich sind die Produkte der präparativen Solvolyse von 4-(Cyclohexen-1-yl)butyltosylat 3 (55 % Ringschluss) aufgeführt [86]. Die Ringschlussreaktion ergab die Oktaline 5 und 6 und die 9-Decalole 7a und 8a in ähnlicher Zusammensetzung wie die Solvolyse von cis-9-Chlordecalin 1.

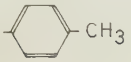
Um den Einfluss der Ionenpaarbildung auf die Produktanteile auszuschalten oder zumindest zurückzudrängen, wurde die Reaktion in 80 % Aethanol auch in Gegenwart von 1,5 Moläquivalenten Silbernitrat ($AgNO_3$) durchgeführt. Silberionen beschleunigen die Reaktion durch elektrophile Katalyse und binden die Chloridionen als schwerlösliches Silberchlorid. Die Unterschiede der Produktanteile bei der Solvolyse von cis- und trans-Isomeren wurden auf diese Weise verstärkt. Das trans-Chlorid 2 lieferte nur noch Eliminationsprodukte, das cis-Chlorid 1 hingegen 30 % Alkohole und Aethyläther.

Tabelle 18

Solvolyseprodukte in 80 % Aethanol bei 70°

in Klammern die Produktanteile der Reaktion in Gegenwart von 1,5 Moläquivalenten $AgNO_3$

Verbindung	$\Delta^{1,9}$-Oktalin  6	$\Delta^{9,10}$-Oktalin  5	9-Decalol  cis 7a	9-Decalol  trans 8a	9-Aethoxidecalin 7b und 8b 
 cis 1	41% (32%)	45% (38%)	5% R (13%)	5% I (13%)	4% (4%)
 trans 2	25% (6%)	72% (94%)	3% I (-)	- (-)	- (-)
 3*	40,5%	38,5%	14,5%	6,5%	- **

I = Inversion R = Retention OTs = -p-toluolsulfonat 

* Die ringgeschlossenen Produkte machen total 55 % aus.

** Die Decalyläther wurden nicht identifiziert.

6.2. 8-Chlorhydrindan

Die Produkte der präparativen Solvolyse 0,004 molarer Lösungen von cis- und trans-8-Chlorhydrindan 14 und 15 in 80 Vol.% Aethanol bei 40° in Gegenwart von 1,2 Moläquivalenten Triäthylamin sind in Tabelle 19 zusammengestellt. Ohne Basenzusatz waren die Produktanteile nicht reproduzierbar. Es konnte festgestellt werden, dass schon in Gegenwart geringster Säuremengen der trans-Alkohol 19a unter Elimination von Wasser in $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 übergeht. Ferner lagerten sich die isomeren Olefine 50 und 58 zum thermodynamisch stabileren Olefin 22 um.

Aus diesem Grunde musste die Reaktion in Gegenwart von Silberionen ebenfalls in schwach basischem Milieu durchgeführt werden. 1,5 Moläquivalente Triäthylamin und 1,2 Moläquivalente Silbernitrat wurden in 80 % Aethanol vorgelegt und das Chlorid zum frisch gefällten Silberoxid gegeben. Die Reaktion war immer noch stark beschleunigt, wobei sich der braune Silberoxidniederschlag in graues Silberchlorid umwandelte.

Die Produktanteile von cis-Chlorid 14 und trans-Chlorid 15 sind verschieden, wobei das cis-Chlorid mehr Substitutionsprodukte ergibt als das trans-Chlorid. Dieser Unterschied wird durch Zusatz von Silberionen noch verstärkt. Auch die prozentuale Zusammensetzung der Olefine 22, 50 und 58 weist deutliche Unterschiede auf.

In Tabelle 20 sind die Produkte der Solvolyse der 8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoate 18c und 19c bei 110° in Gegenwart von 1,2 Moläquivalenten Triäthylamin aufgeführt. Auch hier sind die Produkte der cis- und trans-Isomeren verschieden.

Die Solvolyse der p-Nitrobenzoesäureester wurde zusätzlich in 50 % Aceton, diejenige der 8-Chlorhydrindane in 70 % Dioxan untersucht. Die Resultate sind in den Tabellen 21 und 22 zusammengestellt.

Zur Isolierung der Produkte wurden die Reaktionslösungen (80 % Aethanol, 50 % Aceton oder 70 % Dioxan) wiederum mit Wasser verdünnt, in einem Kutscher-Steudel-Apparat mit Pentan extrahiert und die Pentanlösungen direkt gaschromatographisch untersucht. Beim Einengen der Lösungen traten Verluste an Olefin auf, auch wenn das Pentan über eine lange Raschigringkolonne abdestilliert wurde. Die verwendete gaschromatographische Methode erlaubte jedoch die Gehaltsbestimmung in stark verdünnten Pentanlösungen.

Es gelang nicht, die beiden Olefine $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 und $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 gaschromatographisch zu trennen. Die Pentanextrakte wurden deshalb nach der ersten GC-Analyse über eine Säule mit 10 % Silbernitrat auf Kieselgel [56] mit Petroläther als Eluierungsmittel aufgetrennt und der prozentuale Anteil der Olefine 22, 50 und 58 durch gaschromatographische Konzentrationsbestimmung der aufgefangenen Fraktionen berechnet.

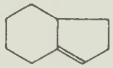
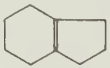
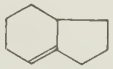
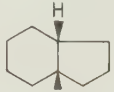
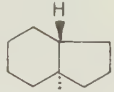
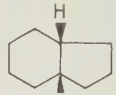
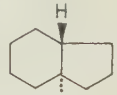
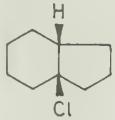
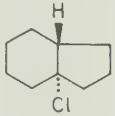
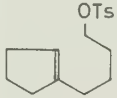
Für die Untersuchung der 8-Chlorhydrindane standen nur Isomerengemische zur Verfügung. Da die Zusammensetzung der Produkte der cis- und trans-Isomeren jedoch deutlich verschieden ist, konnten aus den Produktanteilen der Isomerengemische näherungsweise die Anteile der Solvolyseprodukte der reinen Chloride berechnet werden.

Bei der Reaktion der p-Nitrobenzoesäureester in 50 % Aceton entstehen Alkohole unter vorwiegender Retention an C-8. Dies deutet darauf hin, dass neben der Solvolyse eine Esterhydrolyse unter Erhaltung der Konfiguration abläuft. Die Resultate sind daher nicht eindeutig.

Tabelle 19

Solvolyseprodukte in 80 % Aethanol in Gegenwart von Triäthylamin bei 40°

in Klammern die Produktanteile der Reaktion in Gegenwart von 1,2 Moläquivalenten $AgNO_3$

Verbindung	Hydrindene			8-Hydrindanol		8-Aethoxihydrindan	
	 50	 22	 58	 cis 18a	 trans 19a	 cis 18b	 trans 19b
 cis 14	20% (11%)	57% (29%)	4% (1,5%)	2% R (3%)	2,5% I (10%)	5% R (9%)	9,5% I (36,5%)
 trans 15	46,5% (11%)	42,5% (76%)	1,5% (1%)	6% I (7%)	0,5% R (1%)	2% I (4%)	1% R (-)
 17*	17%	36 % **		18%	7%	19%	3%

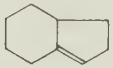
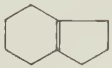
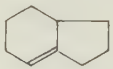
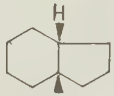
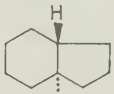
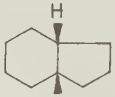
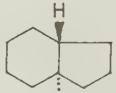
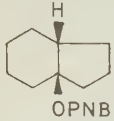
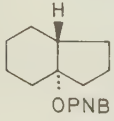
I = Inversion R = Retention OTs = -p-toluolsulfonat

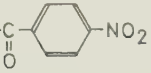
* Die ringgeschlossenen Produkte machen total 44 % aus, Reaktionstemperatur 78° C.

** Die beiden Olefine 22 und 58 wurden nicht getrennt bestimmt.

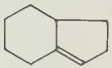
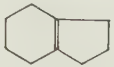
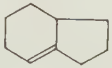
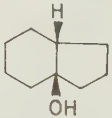
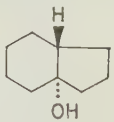
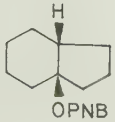
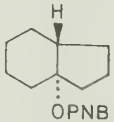
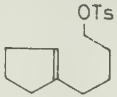
Tabelle 20

Solvolyseprodukte in 80 % Aethanol in Gegenwart von Triäthylamin bei 110°

Verbindung	Hydrindene			8-Hydrindanol		8-Aethoxihydrindan	
	 50	 22	 58	 cis 18a	 trans 19a	 cis 18b	 trans 19b
 cis 18c	32%	54%	8%	2% R	2% I	1% R	1% I
 trans 19c	72%	19%	4%	1,5% I	1,5% R	1,5% I	0,5% R

I = Inversion R = Retention OPNB = -p-nitrobenzoat 

Solvolyseprodukte in 50 % Aceton in Gegenwart von Triäthylamin bei 100° C

Verbindung	Hydrindene			8-Hydrindanol	
	 50	 22	 58	 cis 18a	 trans 19a
 cis 18c	33,5%	46,5%	6%	7,5% R	6,5% I
 trans 19c	68%	19%	4%	4% I	5% R
 17*	8,5%	30%**		44,5%	17%

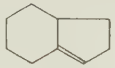
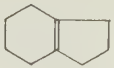
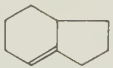
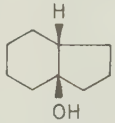
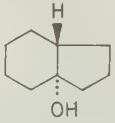
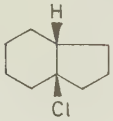
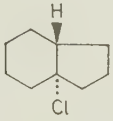
* Die ringgeschlossenen Produkte machen total 67 % aus.

** Die beiden Olefine 22 und 58 wurden nicht getrennt bestimmt.

I = Inversion R = Retention OPNB = -p-nitrobenzoat OTs = -p-toluolsulfonat

Tabelle 22

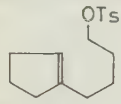
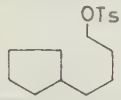
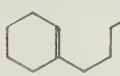
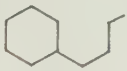
Solvolyseprodukte in 70 % Dioxan in Gegenwart von Triäthylamin bei 40°

Verbindung	Hydrindene			8-Hydrindanol	
	 50	 22	 58	 cis 18a	 trans 19a
 cis 14	21,5%	52%	3,5%	8% R	15% I
 trans 15	60,5%	32%	2%	3% I	2,5% R

I = Inversion R = Retention

Tabelle 23

Relative RGK von Cyclopentenyl- und Cyclopentylbutyl-tosylat bzw. Cyclohexenyl- und Cyclohexylpropyltosylat bei 110° C (nach A.F. Boschung [87])

Verbindung	50% Aceton	80% Aethanol	abs. Eisessig
 17	3,15	1,81	24,8
 78	1,00	1,00	1,00
 79	0,82	0,86	0,84
 77	1,00	1,00	1,00

A.F. Boschung [87] untersuchte die Solvolyse von 4-(Cyclopenten-1-yl)butyl-1-toylat 17 und 3-(Cyclohexen-1-yl)propyl-1-tosylat 79. Dabei stellte er fest, dass aus 79 keine Hydrindan-Derivate gebildet werden. Die RG in 80 % Aethanol, 50 % Aceton und absolutem Eisessig war etwas kleiner als beim entsprechenden 3-Cyclohexylpropyl-1-tosylat 77. 4-(Cyclopenten-1-yl)butyl-1-tosylat 17 hingegen wies gegenüber dem entsprechenden gesättigten 4-Cyclopentylbutyl-1-tosylat 78 eine erhöhte RG auf infolge anchimerer Beteiligung der Doppelbindung an der Ionisation (Tabelle 23). Dabei entstanden je nach Lösungsmittel 45 % bis 100 % Cyclisierungsprodukte, deren prozen-

tuale Anteile in den Tabellen 19 und 21 aufgeführt sind.

50

58

Die isomeren Olefine $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 und $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 scheinen geeignet, um die Gültigkeit der Brown-Brewster-Shechter-Regel [88] zu überprüfen, wonach eine exocyclische Doppelbindung in Cyclopentansystemen relativ stabiler sei als in den entsprechenden Cyclohexansystemen. In $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 ist die Doppelbindung endocyclisch bezüglich des Cyclohexanringes, exocyclisch bezüglich des Cyclopentanringes, in $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 sind die Verhältnisse umgekehrt. Nach der Brown-Brewster-Shechter-Regel müsste daher das Olefin 58 bevorzugt gegenüber 50 gebildet werden.

Die vorliegende Produktanalyse ergibt aber das gegenteilige Resultat. In allen Fällen überwiegt das Olefin 50 stark gegenüber 58. Dass die Regel im Hydrindansystem versagt, könnte auf Ringspannungen im annellierten System zurückzuführen sein, die in einfachen Cyclohexan- und Cyclopentanderivaten nicht auftreten.

6.3. 1-Chlor-1,2-Dimethylcyclohexan

Die Produkte der präparativen Solvolyse 0,004-molarer Lösungen von cis- und trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 und 12 in 80 % Aethanol bei 70° und in 50% Aceton bei 40° sind in Tabelle 24 und 25 zusammengestellt. Die Produkte änderten sich nicht bei der Zugabe von 1,2 Moläquivalenten Triäthylamin. Wiederum wurde die Reaktion auch in Gegenwart von 1,5 Moläquivalenten Silbernitrat bei 70° in 80 % Aethanol durchgeführt. Die Resultate sind ebenfalls in Tabelle 24 zusammengestellt.

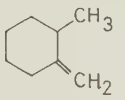
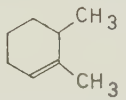
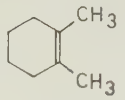
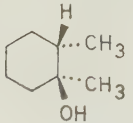
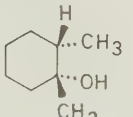
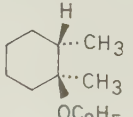
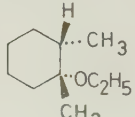
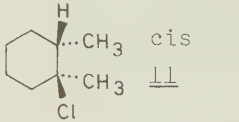
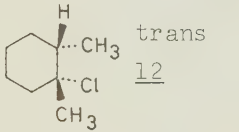
Die Produkte der Solvolyse von cis- und trans-Chlorid unterscheiden sich deutlich. In beiden Fällen wurde mehr Alkohol bzw. Aether unter Inversion an C-1 gebildet. Ferner lieferte das trans-Chlorid mehr Eliminationsprodukte als das cis-Chlorid. Die Unterschiede wurden noch deutlicher,als man der Reaktion Silberionen zusetzte. Aus dem trans-Chlorid entstand dann über 80 % 1,2-Dimethylcyclohexen 23,das Produkt einer antiplanaren trans-Elimination von HCl. Aus dem cis-Chlorid hingegen wurden fast 60 % Alkohole und Aether durch Substitution gebildet; in diesem Falle trat dreimal mehr Inversion als Retention ein.

Das Inversion/Retention-Verhältnis und das Elimination/Substitution-Verhältnis aller in dieser Arbeit untersuchten Systeme sind in Tabelle 26 zusammengestellt.

Tabelle 24

Solvolyseprodukte in 80 % Aethanol bei 70° C

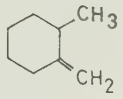
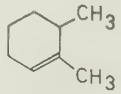
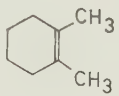
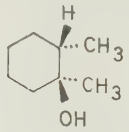
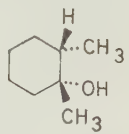
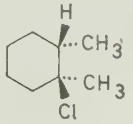
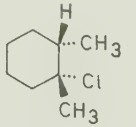
in Klammern die Produktanteile der Reaktion in Gegenwart von 1,5 Moläquivalenten $AgNO_3$

Verbindung	Dimethylcyclohexene			1,2-Dimethyl-cyclohexanol		1-Aethoxi-1,2-di-methylcyclohexan	
	 60	 59	 23	 cis 74a	 trans 75a	 cis 74b	 trans 75b
 cis 11	17% (3,5%)	14% (15%)	43% (24%)	6% R (9%)	10% I (29%)	4% R (5%)	5,5% I (14,5%)
 trans 12	8,5% (1%)	13,5% (5,5%)	67% (82%)	4,5% I (5,5%)	2% R (1,5%)	3,5% I (4%)	1% R (0,5%)

I - Inversion R = Retention

Tabelle 25

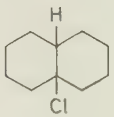
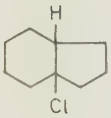
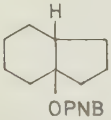
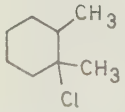
Solvolyseprodukte in 50 % Aceton bei 40° C

Verbindung	Dimethylcyclohexene			1,2-Dimethylcyclohexanol	
	 60	 59	 23	 cis 74a	 trans 75a
 cis 11	7,5%	8,5%	30%	23,5% R	30,5% I
 trans 12	4%	10,5%	60%	17% I	8,5% R

I = Inversion R = Retention

Tabelle 26

Inversion/Retention-Verhältnis und Elimination/Substitution-Verhältnis der Solvolyseprodukte der Chloride 1, 2, 11, 12, 14, 15 und der p-Nitrobenzoate 18c und 19c

Verbindung		Lösungsmittel	I/R	E/S
	cis	80% Aethanol	1	6,1
	trans	80% Aethanol	>10	32
	cis	80% EtOH/Ag^+	1	2,3
1 2	trans	80% EtOH/Ag^+	-	>300
	cis	80% Aethanol	1,2(1,9)	4,3
	trans	80% Aethanol	12 (2)	9,5
	cis	70% Dioxan	1,9	3,3
	trans	70% Dioxan	1,2	17
	cis	80% EtOH/Ag^+	3,3(4,0)	0,71
14 15	trans	80% EtOH/Ag^+	7 (>10)	7,3
	cis	80% Aethanol	1 (1)	16
	trans	80% Aethanol	1 (3)	19
	cis	50% Aceton	0,87	6,1
18c 19c	trans	50% Aceton	0,80	10
	cis	80% Aethanol	1,6(1,4)	2,8
	trans	80% Aethanol	2,2(3,5)	8,1
	cis	50% Aceton	1,3	0,85
	trans	50% Aceton	2,0	2,9
	cis	80% EtOH/Ag^+	3,2(2,9)	0,74
11 12	trans	80% EtOH/Ag^+	3,7 (8)	7,7

I/R = Verhältnis Inversion zu Retention (Alkohole, in Klammern Aethyläther)

E/S = Verhältnis Elimination zu Substitution

7. Diskussion

Im folgenden werden die obigen Resultate kurz zusammengefasst. Anschliessend soll versucht werden, Schlüsse auf die Struktur der intermediär auftretenden Carbeniumionen zu ziehen.

Die Produkte der Solvolyse der cis- und trans-Isomeren der drei Modellverbindungen sind deutlich verschieden. Das Inversion/Retention-Verhältnis (Tabelle 26) ist für cis- und trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 bzw. 12 grösser als eins. Der Angriff eines Lösungsmittelmoleküls von der Rückseite der austretenden Partikel her ist somit bevorzugt. Was die Zusammensetzung der Eliminationsprodukte betrifft, so fällt auf, dass das trans-Chlorid sehr viel tetrasubstituiertes Dimethylcyclohexen ergibt, das cis-Chlorid hingegen zu beträchtlichen Mengen der thermodynamisch instabileren tri- und disubstituierten Olefine führt (Tabelle 24). Die Parallele zur vorwiegend trans-diaxial verlaufenden E2-Elimination (vgl. Kap. 3.3) ist auffallend. Das trans-Chlorid besitzt ein antiplanares tertiäres H-Atom, dessen Elimination zu 1,2-Dimethylcyclohexen 23 führt. Beim cis-Chlorid steht das tertiäre H-Atom in beiden Sessel-Konformationen in einem Winkel von ca. 60° zum Chloratom, es wird deshalb die Elimination eines sekundären oder primären antiplanaren H-Atoms zu 2,3-Dimethylcyclohexen 59 bzw. 1-Methyl-2-methylencyclohexan 60 bevorzugt.

Die Unterschiede der Produktanteile sind im Falle von cis- und trans-8-Chlorhydrindan 14 bzw. 15 etwas ausgeprägter als bei den entsprechenden Dimethylcyclohexylchloriden. Das Inversion/Retention-Verhältnis ist wieder

deutlich grösser als eins. Das cis-Chlorid bildet zu 57 % das tetrasubstituierte Olefin (Tabelle 19). Dies entspricht einer HCl-Elimination, bei der die austretenden Atome H und Cl in einem Winkel von 60° oder weniger zueinander stehen. Aus dem trans-Chlorid wird relativ viel trisubstituiertes Hydrinden gebildet, also wieder nicht dasjenige Olefin, das bei einer antiplanaren trans-Elimination zu erwarten ist. Beim Ringschluss von 4-(Cyclopenten-1-yl)butyltosylat 17 entsteht sehr viel cis-8-Hydrindanol 18a, der Anteil an tri- und tetrasubstituiertem Hydrinden ist ungefähr gleich gross.

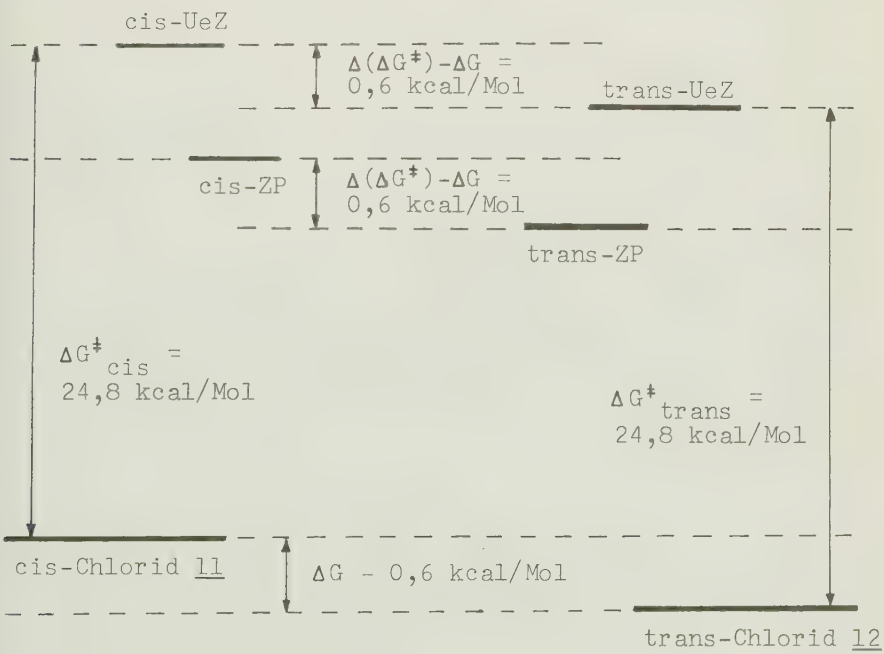
Die Produkte von cis- und trans-9-Chlordecalin 1 bzw. 2 zeigen die grössten Unterschiede (Tabelle 18). Aus dem trans-Chlorid wird als einziges Substitutionsprodukt 3 % cis-Alkohol 7a gebildet; bei den Olefinen überwiegt das durch antiplanare trans-Elimination gebildete tetrasubstituierte Oktalin 5. Aus dem cis-Chlorid entstehen 14 % Substitutionsprodukte unter gleichviel Inversion wie Retention, sowie gleiche Anteile der beiden Oktaline 5 und 6. Die Produkte des Ringschlusses von 4-(Cyclohexen-1-yl)butyltosylat 3 gleichen in der Zusammensetzung den Produkten des cis-Chlorids, doch wird die Substitution gegenüber der Elimination etwas stärker bevorzugt.

Die Aequilibrierungsversuche ergaben bei den 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexanen ein cis-trans-Isomerenverhältnis von 25:75, woraus sich berechnen lässt, dass das trans-Chlorid im Grundzustand 0,6 kcal/Mol stabiler ist als das cis-Chlorid. Die RG-Konstanten in 80 % Aethanol sind etwas kleiner als jene von tert. Butylchlorid und wenig grösser als jene von 1-Chlor-1-methylcyclohexan (Tabelle 9). Die 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexane zeigen also normale Reaktivität. Das trans-Chlorid reagiert 1,06 mal schneller als

das cis-Chlorid. Aus dem Unterschied der Freien Energie ΔG der Grundzustände von cis- und trans-Chlorid und den Freien Aktivierungs-Energien $\Delta G^{\ddagger}_{cis}$ und $\Delta G^{\ddagger}_{trans}$ ergibt sich ein Unterschied der Freien Energie der Uebergangszustände (UeZ) von $\Delta(\Delta G^{\ddagger}) - \Delta G = 0{,}6$ kcal/Mol (Schema 5). Unter der Annahme, dass das Zwischenprodukt (ZP) dem UeZ strukturell und damit energetisch gleicht [10], kann geschlossen werden, dass das ZP aus dem cis-Chlorid um ca. 0,6 kcal/Mol weniger stabil ist als das ZP aus dem trans-Chlorid.

Schema 5

Energieprofil der Solvolyse von 1-Chlor-1,2-dimethyl-cyclohexan



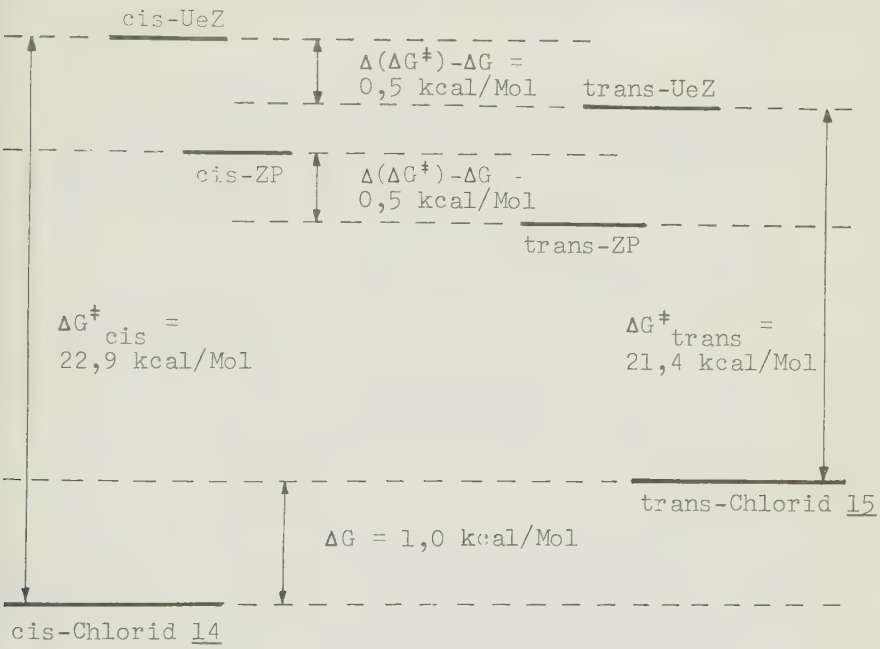
Cis-8-Chlorhydrindan ist 1,0 kcal/Mol stabiler als das trans-Isomere, da die Aequilibrierung ein Gemisch aus 84 % cis- und 16 % trans-Chlorid ergibt. Das cis-Chlorid reagiert in 80 % Aethanol 12,1 mal schneller, das trans-Chlorid gar 132 mal schneller als tert. Butylchlorid (Tabelle 9). Die Beschleunigung gegenüber tert. Butylchlorid ist auf die sog. I-Strain [85] zurückzuführen und wird z.B. auch in 1-Chlor-1-methylcyclopentan gefunden. Die ungünstigen Wechselwirkungen zwischen dem Chloratom bzw. der 6-Ring-Methylengruppe an C-8 und den ekliptischen β-H-Atomen an C-1 und C-9 im Fünfring fallen nämlich bei der Ionisation zum 8-Hydrindanylkation 16 weg.

16

Aus dem Unterschied der Freien Energie ΔG der Grundzustände und der Differenz der Freien Aktivierungs-Energien $\Delta(\Delta G^{\ddagger})$ von cis- und trans-Chlorid lässt sich wiederum ein Freier Energie-Unterschied der UeZ berechnen; dieser Unterschied beträgt $\Delta(\Delta G^{\ddagger}) - \Delta G = 0{,}5$ kcal/Mol. Das im Grundzustand um 1,0 kcal/Mol stabilere cis-Chlorid ergibt somit ein Zwischenprodukt, das ca. 0,5 kcal/Mol weniger stabil ist als das ZP aus dem trans-Chlorid (Schema 6).

Schema 6

Energieprofil der Solvolyse von 8-Chlorhydrindan

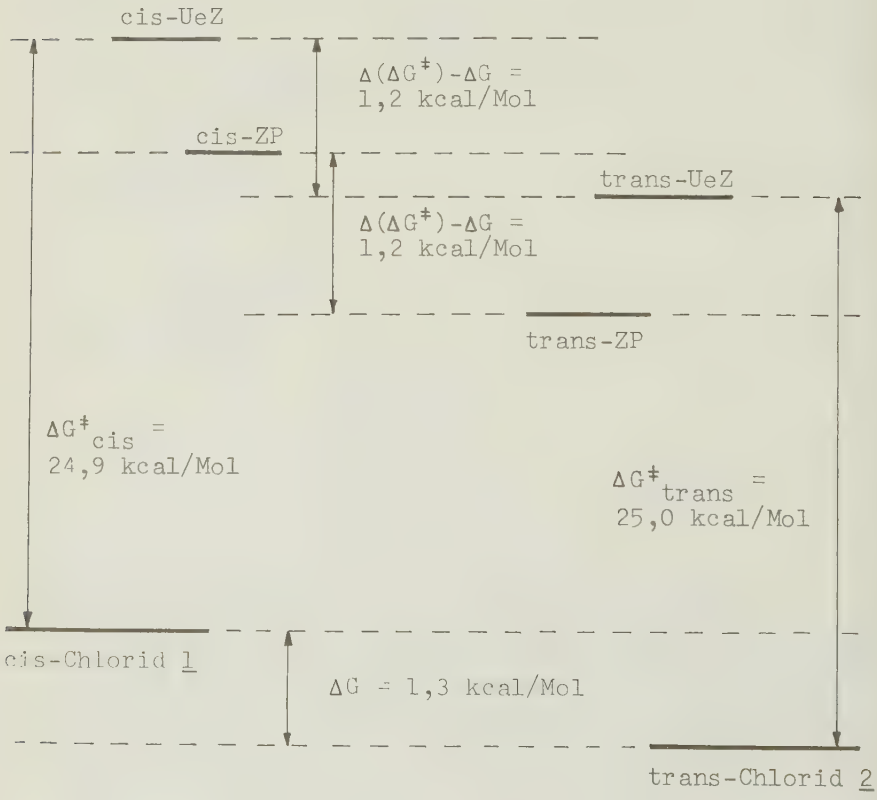


Die Gleichgewichts- und RG-Messungen mit cis- und trans-9-Chlordecalin bestätigen die in der Einleitung behandelten Resultate von Boschung, Geisel und Grob [9]. Der Grundzustand des trans-Chlorids ist um 1,3 kcal/Mol stabiler als jener des cis-Chlorids. Beide Isomere reagieren in 80 % Aethanol ungefähr gleich schnell; die RGK liegen in der erwarteten Grössenordnung (Tabelle 9). Die Berechnung des Unterschieds der Freien Energie der UeZ und damit der ZP ergibt einen Betrag von $\Delta(\Delta G^{\ddagger}) - \Delta G$ = 1,2 kcal/Mol zugunsten des Zwischenproduktes aus dem trans-Chlorid (Schema 7). Im Gegensatz zur Dimethyl-

cyclohexan- und Hydrindan-Reihe treten hier deutlich verschiedene Zwischenprodukte auf.

Schema 7

Energieprofil der Solvolyse von 9-Chlordecalin



Es soll nun versucht werden, aufgrund der Produktanteile und der berechneten Unterschiede der Freien Energie der Zwischenprodukte Folgerungen bezüglich der Struktur der intermediär auftretenden Carbeniumionen zu ziehen.

Die Versuchsresultate zeigen eindeutig, dass die cis-trans-isomeren Chloride nicht über identische Zwischenprodukte reagieren, da sonst eine identische Produktverteilung resultieren müsste und keine Unterschiede der Freien Energie der ZP auftreten dürften.

Es bieten sich verschiedene Möglichkeiten zur Deutung der Versuchsresultate an:

(a) Es treten als ZP keine freien Carbeniumionen, sondern Kontaktionenpaare auf. Die Lage des Anions beeinflusst die Produktbildung.

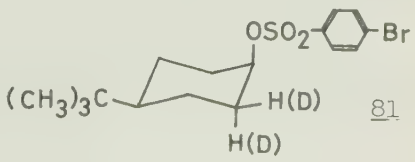
(b) Die Reaktion erfolgt unter anchimerer Beteiligung von β-H-Atomen oder β-Methyl- bzw. Methylengruppen, die antiplanar zum austretenden Chloratom angeordnet sind. Als ZP treten verbrückte Protoniumionen 29 oder nicht klassische Carboniumionen 80 auf.

(c) Das Lösungsmittel beteiligt sich am geschwindigkeitsbestimmenden Schritt der Reaktion und beeinflusst damit die Stereochemie der Produkte.

(d) Es treten konformere Carbeniumionen auf, die energetisch und strukturell verschieden sind und damit zu verschiedenen Produkten führen.

29

80



81

Zunächst soll gezeigt werden, dass die Erklärungen (b) und (c) ausser Betracht fallen.

Bei der Solvolyse des cis-4-tert. Butylcyclohexyl-p-brombenzolsulfonats 81 wurden stark verschiedene Deuterium-Isotopen-Effekte von axialen und äquatorialen Wasserstoff-Atomen in β-Stellung nachgewiesen [89]. Diese Tatsache wurde mit einem Proton-verbrückten Ion 29 erklärt, das durch anchimere Beteiligung des axialen antiplanaren H-Atoms in 81 zustande kommt. Die verschiedenen Isotopeneffekte könnten allerdings auch auf die stereoelektronischen Voraussetzungen einer Hyperkonjugation zurückgeführt werden [90].

Die bevorzugte antiplanare trans-Elimination bei cis- und trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan und bei trans-9-Chlordecalin würde die Theorie eines Proton-verbrückten Ions 29 durchaus stützen. Die vorwiegende Inversion der Konfiguration der Alkohole und Aether käme aber nur dann zustande, wenn gleichzeitig normale Carbeniumionen entständen, da verbrückte Ionen ausschliesslich unter Retention reagieren. Ferner konnten in keinem Falle sekundäre oder primäre Alkohole als Solvolyseprodukte nachgewiesen werden, die sich im Falle des cis-Chlorids aus verbrückten Ionen 29 oder 80 bilden müssten. Gegen eine anchimere Beteiligung von Wasserstoff oder Kohlenstoff sprechen auch die Reaktionsprodukte der 8-Chlorhydrindane. Vorwiegende Inversion der Alkohole und Aether und überwiegende Bildung der Olefine durch syn-periplanare cis-Elimination können nicht mit verbrückten Ionen in Einklang gebracht werden.

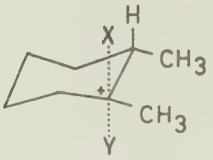
Allgemein nimmt man an, dass das Lösungsmittel bei der Solvolyse tertiärer Alkylsubstrate nicht schon

im geschwindigkeitsbestimmenden Ionisierungsschritt, sondern erst anschliessend mit den gebildeten Ionen reagiert. Diese Erkenntnis stützt sich auf die Tatsache, dass die RG der Solvolyse dieser Verbindungen eine Funktion des Ionisierungsvermögens und nicht der Nukleophilie des Lösungsmittels ist und durch Basenzusätze nicht beeinflusst wird [83].

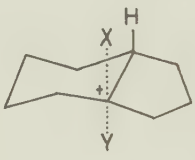
Dass sich unter der kinetisch monomolekularen Solvolyse der vorliegenden Chloride ein bimolekularer Prozess unter Lösungsmittelbeteiligung (S_N2 / E2) verbirgt, ist somit unwahrscheinlich. In Analogie zum sterischen Verlauf der S_N2 / E2-Reaktion von primären und sekundären Substraten wäre auch bei tertiären Verbindungen ausschliesslich mit Inversion bei der Substitution bzw. mit antiplanarer trans-Elimination zu rechnen. Die deutlichen Unterschiede in der Zusammensetzung der Olefine bei der E2-Elimination mit äthanolischer Kalilauge (Kap. 3.3) einerseits und bei der Solvolyse in 80 % Aethanol andrerseits und die Bildung beträchtlicher Mengen von Substitutionsprodukten unter Retention der Konfiguration sprechen jedoch deutlich gegen eine nukleophile Lösungsmittelbeteiligung.

Die Solvolyseprodukte in den vorliegenden Systemen lassen sich zwanglos durch die Annahme von Kontaktionenpaaren als Zwischenprodukte erklären. Die Eliminierung eines β-H-Atoms oder der Einbau eines Lösungsmittelmoleküls kann stattfinden, bevor das Chloridion die gemeinsame Solvathülle verlassen hat. Aus diesen Ionenpaaren (13a,b bzw. 16a,b) werden dann Substitutionsprodukte unter Inversion gebildet. Andrerseits können diese Kontaktionenpaare zu beidseitig

solvatisierten Carbeniumionen 13c bzw. 16c weiterreagieren, die zu Substitutionsprodukten unter Retention und Inversion führen.



13



16

a : X = Cl^-, Y = Lösungsmittel (cis)
b : X = Lösungsmittel, Y = Cl^- (trans)
c : X = Y = Lösungsmittel (freies Carbeniumion)

Modelle des 8-Hydrindanylkations 16 und des 1,2-Dimethylcyclohexylkations 13 zeigen, dass ihr Gerüst gebogen ist. Das Carbeniumionzentrum ist von der konvexen Seite her (X) besser zugänglich als von der konkaven Seite (Y), die von den pseudoaxialen γ-H-Atomen abgeschirmt wird. In den transoiden Ionenpaaren 13b bzw. 16b wird deshalb der Austausch des Anions Y mit Lösungsmittelmolekülen zu den freien Ionen 13c bzw. 16c erschwert. Als Folge davon entsteht aus dem trans-Chlorid relativ mehr Alkohol und Aether unter Inversion als unter Retention (Tabelle 26). Das grössere Elimination/Substitution-Verhältnis bei den trans-Chloriden kann gleichermassen erklärt werden: Der Anteil an Alkohol unter Retention wird verkleinert, als Ausweichreaktion tritt mehr Elimination ein.

Das 8-Hydrindanylkation 16 wird auch in der Ringschlussreaktion von 4-(Cyclopenten-1-yl)butyltosylat 17 gebildet. Es resultiert dabei ein beidseitig solvati-

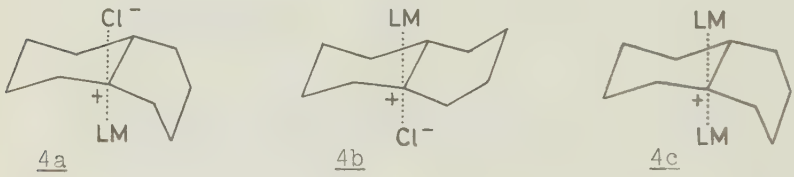
siertes Ion 16c; das Tosylatanion befindet sich nicht im Bereich des Carbeniumionzentrums. Die Solvatisierung des Ions 16c von der konkaven Seite her ist sterisch erschwert, es entstehen deshalb überwiegend cis-Alkohol und cis-Aether.

Die Energieverhältnisse bei den Solvolysereaktionen stehen im Einklang mit der Annahme von Kontaktionenpaaren als Zwischenprodukte. Der gefundene Unterschied der Freien Energie der ZP ergibt, dass das cis-Ionenpaar 13a bzw. 16a um ca. 0,6 bzw. 0,5 kcal/Mol energiereicher ist als das trans-Ionenpaar 13b bzw. 16b. Dies bestätigt wiederum, dass die Ionen 13 und 16 von der konkaven Seite her weniger gut solvatisiert werden können. Im Einklang mit dieser Auffassung sind die Aktivierungs-Entropien $\Delta S^{\ddagger}$ im Falle der trans-Chloride 12 und 15 negativer als im Falle der entsprechenden cis-Chloride 11 und 14 (Tabelle 10).

Zur Erklärung der Solvolyseprodukte der 9-Chlordecaline würde die Ionenpaar-Theorie allein ausreichen. Der berechnete Unterschied der Freien Energie der Zwischenprodukte der Solvolysereaktion von 1,2 kcal/Mol ist nun aber in signifikantem Ausmass grösser als der Energieunterschied der cis- und trans-Ionenpaare des Dimethylcyclohexylkations 13 und des Hydrindanylkations 16. Die Ionenpaare 4a und 4b aus cis- bzw. trans-9-Chlordecalin müssen sich also noch anderweitig unterscheiden als nur gerade in der Lage des Anions.

Der zusätzliche Energieunterschied zwischen cis- und trans-Ionenpaar von ca. 0,7 kcal/Mol könnte die Bildung verschiedener Konformationen des 9-Decalylkations 4 widerspiegeln. In der Tat zeigen Modelle, dass die Umwandlung des tetraedrischen C-9-Atoms von cis- und trans-

9-Chlordecalin in ein trigonal planares C-Atom zwei verhältnismässig starre Konformationen 4a bzw. 4b ergibt. In diesen Carbeniumionen behält der eine Ring eine Sesselkonformation, der andere Ring nimmt eine Wannenform oder eine flexible Konformation ein. Konformation 4a aus dem cis-Chlorid 1 besitzt dabei immer noch einen grossen Teil der nicht-bindenden Wechselwirkungen, die für die höhere Freie Energie des Grundzustandes dieses Isomeren verantwortlich sind.



4a 4b 4c

LM = Lösungsmittel

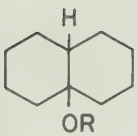
Auffallend an Modellen des 9-Decalylkations ist die beträchtliche Energiebarriere für die Umwandlung der Konformeren 4a und 4b ineinander, die jener für die Umklappung der Sesselkonformationen eines Cyclohexanringes entspricht. Die Bildung von Substitutionsprodukten und Eliminationsprodukten aus den Ionenpaaren 4a bzw. 4b könnte also durchaus schneller verlaufen als die Umwandlung der Konformeren ineinander und die Einstellung eines Gleichgewichts, in dem die trans-Konformation überwiegen würde.

Das trans-Ionenpaar 4b ergibt nur invertierten Alkohol und vor allem Eliminationsprodukte, weil das Chloridion durch die γ-H-Atome blockiert wird. Beim cis-Ionenpaar 4a ist der Angriff von der konkaven Seite her erschwert, es wird daher gleichviel Alkohol unter Retention wie unter Inversion gebildet. Zum Vergleich sei er-

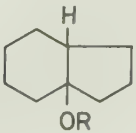
wähnt, dass bei allen andern fünf untersuchten Chloriden das Inversion/Retention-Verhältnis grösser als eins ist. Eine eindeutige Entscheidung, ob die Bildung der Produkte nur durch Ionenpaare oder durch die Konformation des Carbeniumions und die Lage des Chloridions beeinflusst wird, ist aber nicht ohne weiteres möglich.

Mehr cis-Alkohol als trans-Alkohol fand Boschung [86] bei der Ringschlussreaktion von 4-(Cyclohexen-1-yl)-butyltosylat 3. Das entstehende 9-Decalylkation muss eine beidseitig solvatisierte, cis-ähnliche Konformation 4c aufweisen. In Einklang damit steht die vorwiegende Bildung von cis-Alkohol durch Reaktion des Lösungsmittels auf der leichter zugänglichen konvexen Seite und eine ähnliche Olefinverteilung im Vergleich zu den Solvolyseprodukten von cis-9-Chlordecalin.

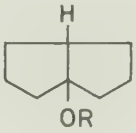
Fort, Hornish und Liang [19] haben sich in einer kürzlich erschienenen Arbeit mit den gleichen Problemen beschäftigt. Sie postulieren, dass die Solvolyse sowohl von cis- und trans-9-Decalyl-p-nitrobenzoat 7c und 8c, als auch von cis- und trans-8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoat 18c und 19c und von 1-Bicyclo[3.3.0]octyl-p-nitrobenzoat 20 und 21 über konformere Carbeniumionen ablaufen müsse.



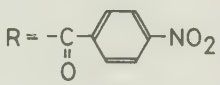
cis 7c
trans 8c



cis 18c
trans 19c



cis 20
trans 21

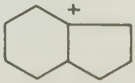


Ihre Argumentation beruht auf der Verschiedenheit der Solvolyseprodukte, auf dem Resultat von Abfangversuchen der Carbeniumionen mit Triphenyl- und Triäthylsilan und auf einem Vergleich der RG-Konstanten in 60 % Aceton mit berechneten Energieunterschieden des Grundzustandes der cis-trans-Isomeren.

Während in der vorliegenden Arbeit die Unterschiede der Produkte aus den cis- und trans-Isomeren auf den Einfluss von Ionenpaaren zurückgeführt werden, glauben Fort et al. Kontaktionenpaare ausschliessen zu können, da unter den Bedingungen der Solvolyse keine Isomerisierung der p-Nitrobenzoesäureester nachzuweisen war. Dieser Befund sagt aber nur aus, dass die Reaktion mit dem Lösungsmittel rascher erfolgt als das "Herumrollen" des Anions von einer Seite der Ringebene auf die andere. Die Berechnung der Energie-Unterschiede der Grundzustände der cis-trans-Isomeren beruht zudem auf empirischen Werten und Schätzungen, deren Fehlergrenzen im Vergleich zu den kleinen Energie-Unterschieden der ZP zu gross sind. Der in der vorliegenden Arbeit vorgenommene Vergleich zwischen berechneten und experimentellen Energieunterschieden im Grundzustand (Kap. 4) wies deutlich auf die Unzuverlässigkeit der Berechnungen im Hydrindansystem hin.

Bei der Betrachtung von Modellen des 1-Bicyclo-[3.3.0]octylkations 82 ist klar ersichtlich, dass keine Konformeren möglich sind, da der Fünfring eben sein muss. Aus demselben Grunde sind konformere 8-Hydrindanylkationen 16 unwahrscheinlich.

82



16

Unsere Resultate mit den 8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoaten 18c und 19c zeigen, dass Ester zur Untersuchung des 8-Hydrindanylkations 16 nicht geeignet sind. Die bei beiden Isomeren beobachtete überwiegende Retention der Substitutionsprodukte in 50 % Aceton (Tabelle 21) lässt sich nur erklären, wenn man eine zur Solvolyse parallel laufende Esterhydrolyse annimmt.

Die Solvolyse der sechs untersuchten Chloride wurde jeweils auch in Gegenwart von Silberionen verfolgt (Tabellen 18, 19 und 24). Die Reaktion mit Silbernitrat in Aethanol oder Aethanol/Wasser-Gemischen dient zur Abschätzung der Reaktivität von Halogeniden. Allgemein nimmt man an, dass dabei freie Carbeniumionen gebildet werden, da das elektrophile Silberion das Halogenid als schwerlöslichen Niederschlag bindet.

In einer kürzlich erschienenen Arbeit über die Reaktion von 1-Adamantylchlorid 83a mit Silbernitrat in Aethanol [91] wurde gezeigt, dass diese nicht als klassische S_N1-Reaktion betrachtet werden kann, sondern über Ionenaggregate bestehend aus Adamantylkationen, Halogenidionen, Silberionen und Nitrationen abläuft. Als Hauptprodukt wurde jeweils 1-Adamantylnitrat 83b isoliert.

83

a : R - Cl
b : R = ONO_2

Die Produkte der Reaktion der drei cis-trans-Isomerenpaare 9-Chlordecalin, 8-Chlorhydrindan und 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan mit Silbernitrat zeigen noch grössere Unterschiede als jene der Solvolyse ohne Silberionen (Tabelle 26). Vermutlich spielen auch in diesen Systemen Ionenpaare mit Silbernitrat eine wichtige Rolle. Als Produkte konnten nur Olefine, Alkohole und Aethyläther, nicht aber Nitrate nachgewiesen werden.

B. EXPERIMENTELLER TEIL

Die Schmelzpunkte wurden auf einem Kofler-Block bestimmt und sind korrigiert. Fehlergrenze unterhalb 200° ca. ± 1°, darüber ± 2°. Die Siedepunkte sind nicht korrigiert.

Die IR-Spektren wurden auf einem BECKMAN-IR-8-Spektrophotometer, das UV-Spektrum auf einem BECKMAN-Spektrophotometer Modell DB aufgenommen. Einige IR-Spektren wurden auf einem PERKIN-ELMER-Spektrophotometer PE 125 von Herrn K. Aegerter aufgenommen.

Die Aufnahme der NMR-Spektren erfolgte zum grössten Teil mit einem VARIAN-A-60 durch Herrn K. Aegerter. Einige NMR-Spektren wurden auf einem VARIAN HA. 100 D des Physikalisch-chemischen Institutes von Herrn H. Huber aufgenommen. Bei den NMR-Spektren wird die chemische Verschiebung in ppm bezogen auf Tetramethylsilan als interner Standard ($\delta = 0$) angegeben.

Die Massenspektren wurden durch Herrn W. Bär auf einem HITACHI-PERKIN ELMER RMU-7 aufgenommen. Für die Leitfähigkeitsmessungen wurde eine Messbrücke der Firma METROHM AG (Konduktoskop E 365 B) verwendet. Die Leitfähigkeitsdaten wurden mit einem METROHM-Schreiber LABOGRAPH E 478 registriert. Die Auswertung der Messdaten erfolgte auf dem Computer PDP-9 des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Basel.

Die gaschromatographischen Analysen erfolgten auf einem AEROGRAPH Hy-Fi 600 B mit Ionisationsdetektor, einem F + M 700 mit Leitfähigkeitsdetektor und einem PERKIN-ELMER F 11 mit Ionisationsdetektor. Für die

präparativen gaschromatographischen Trennungen wurden ein AEROGRAPH Autoprep A 700 und 712 verwendet.

Die Elementaranalysen wurden von Herrn E. Thommen ausgeführt.

Cis-9-Chlordecalin (cis-1-Chlorbicyclo[4.4.0]decan) 1

30 ml Methylenchlorid CH_2Cl_2 wurden in einem Schliffkolben mit Gaseinleitungsrohr mit einer Aceton-Trockeneismischung auf -78° C gekühlt und mit Schwefelsäure-getrocknetem HCl-Gas gesättigt. Dann wurden 1,0 g $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 zugegeben, die Lösung kurz geschüttelt und während weiteren 15 Min. HCl-Gas unter Kühlung durch die Lösung geleitet. Das Gaseinleitungsrohr wurde entfernt, der Kolbeninhalt auf 50 g zerschlagenes Eis gegossen und die Phasen getrennt. Die organische Phase wurde mit Wasser, eisgekühlter 10 % $NaHCO_3$-Lösung und wieder mit Wasser neutral gewaschen und die wässrigen Phasen mit Pentan zurückextrahiert. Die vereinigten organischen Phasen wurden über $MgSO_4$ getrocknet und ohne weitere Reinigung für eine präparative GC-Trennung * eingesetzt. Eine GC-Analyse (4 % SE 30 oder 10 % Carbowax 20M auf Chromosorb bei 100°, Injectortemperatur unter 110°) ergab, dass 33 % cis-9-Chlordecalin 1 und 67 % trans-9-Chlordecalin 2 entstanden waren. Getrennt wurde mit einer Säule 20'x 3/8" mit 20 % Carbowax 20M

---

* GC = Gaschromatographie

auf Chromosorb W und Helium als Trägergas bei 100°. Die Chloride zeigten unter diesen Bedingungen beträchtliche HCl-Elimination. Aufgefangen wurden 63 mg (5 %) cis-9-Chlordecalin 1 und 165 mg (26 %) trans-9-Chlordecalin 2.

cis-9-Chlordecalin 1:
IR.-Spektrum in CS_2 (cm^{-1}): 638, 752 (C-Cl); 2850, 2925 (C-H).
NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,2 - 2,2 (m).

(Identisch mit den Angaben von Greene und Lowry [15] und Geisel [17]).

Trans-9-Chlordecalin (trans-1-Chlorbicyclo[4.4.0]-decan) 2

50 ml Diäthyläther wurden mit einer Eis-Kochsalz-Mischung auf 0° C gekühlt und wie oben mit HCl-Gas gesättigt. Nach der Zugabe von 1,95 g $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 wurde kurz geschüttelt und weitere 15 Min. HCl-Gas durchgeleitet. Die Aufarbeitung der Lösung erfolgte wie oben. Die GC-Analyse ergab, dass 95 % trans-9-Chlordecalin 2 neben 5 % cis-9-Chlordecalin 1 entstanden waren. Die ätherische Lösung wurde am VRV* eingedampft. Der Rückstand ergab bei der Destillation im Hochvakuum 1,89 g (76 %) 2 als farbloses Oel, Sdp. 42° - 45°/0,4 Torr.

IR.-Spektrum in CS_2 (cm^{-1}): 540, 740 (C-Cl); 2850, 2925 (C-H).
NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,1 - 2,0 (m), Maximum bei 1,3.

* Vakuum-Rotationsverdampfer

(Identisch mit den Angaben von Greene und Lowry [15] und Geisel [17]).

Anlagerung von HCl an $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 nach Greene und Lowry [15]

0,13 g $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 wurden in 5 ml CH_2Cl_2 gelöst und auf -78° C gekühlt. Dann wurde getrocknetes HCl-Gas während 30 Min. durchgeleitet. Die Reaktionslösung wurde wie oben aufgearbeitet. Die GC-Analyse ergab 90 % trans- und 10 % cis-9-Chlordecalin 1 bzw. 2.

Anlagerung von HCl an $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 in Pentan

0,13 g $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 wurden bei -78° C zu 5 ml HCl-gesättigtem Pentan gegeben. Dann wurde 4 Std. HCl-Gas durchgeleitet. Die GC-Analyse ergab, dass kein Olefin mehr vorhanden war und dass die Lösung 85 % trans-9-Chlordecalin 2 und 15 % cis-9-Chlordecalin 1 enthielt.

Cis-8-Chlorhydrindan (cis-1-Chlorbicyclo[4.3.0]nonan) 14

0,50 g $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 wurden bei -78° C zu 25 ml HCl-gesättigtem Methylenchlorid (CH_2Cl_2) gegeben. Anschliessend wurde weitere 30 Min. HCl-Gas durchgeleitet. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei cis-9-Chlor-

decalin. Die Lösung wurde am VRV eingedampft und ergab 526 mg (82 %) rohes 8-Chlorhydrindan. Die GC-Analyse (10 % Carbowax 20 M auf Chromosorb bei 90°, Injectortemperatur unter 100°) zeigte, dass 88 % cis- und 12 % trans-8-Chlorhydrindan gebildet worden waren. Eine Reinigung des Rohproduktes durch Destillation war nicht möglich, da beträchtliche HCl-Elimination eintrat. Aus demselben Grunde misslang die präparative GC-Trennung. Die Reinigung erfolgte durch Säulenchromatographie über Alox (Aktivität III) mit Petroläther bei -10° C, doch konnte so kein isomerenfreies cis-8-Chlorhydrindan hergestellt werden.

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 645, 780, 805 (C-Cl).
NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): Bei +37° und -60° 1,1 - 2,5 (m)

$C_9H_{15}Cl$ (158,67) Ber. Cl 22,34 % Gef. Cl 22,39 %

Trans-8-Chlorhydrindan (trans-1-Chlorbicyclo[4.3.0]nonan 15

0,50 g $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 wurden bei 0° C zu 60 ml HCl-gesättigtem Diäthyläther gegeben. Dann wurde weitere 15 Min. HCl-Gas durchgeleitet. Die Aufarbeitung und Reinigung erfolgte wie bei cis-8-Chlorhydrindan. Aus den Fraktionen der Säulenchromatographie über Alox (Aktivität III) mit Petroläther bei -10° C konnten 475 mg (73 %) trans-8-Chlorhydrindan isoliert werden. Eine Chlorbestimmung und die GC-Analyse ergaben 91 % Chloride im Isomerenverhältnis 88 % trans (15) zu 12 % cis (14) neben 9 % $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22. Ein Parallelversuch ergab die Chloride im Verhältnis 93 % trans zu 7 % cis.

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 545, 750 (C-Cl).
NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): Bei +37° und -60° 1,2 - 2,5 (m), Maximum bei 1,6.

r-1-Chlor-1,trans-2-dimethylcyclohexan (cis-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan) 11

0,40 g 1,2-Dimethylcyclohexen 23 wurden bei -78° zu 30 ml HCl-gesättigtem Methylenchlorid (CH_2Cl_2) gegeben. Durch die Lösung wurde 20 Min. HCl-Gas durchgeleitet. Die Aufarbeitung erfolgte wie bei cis-9-Chlordecalin. Die GC-Analyse (10 % Carbowax 20M auf Chromosorb bei 70°, Injectortemperatur unter 100°) ergab 75 % cis-Chlorid 11 neben 25 % trans-Chlorid 12. Die gewaschene und getrocknete Reaktionslösung wurde direkt in den präparativen Gaschromatographen eingespritzt (50' x 3/8"-Säule mit 10 % Carbowax auf Chromosorb DMCS bei 110°, Trägergas N_2). Aufgefangen wurden 122 mg (23 %) cis-Chlorid 11.

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 643, 750 (C-Cl).

NMR.-Spektrum in CS_2(ppm): Bei +24° und -50° 1,05 (3H, d J=7Hz) CH_3; 1,46 (3H, s) CH_3; 1,0 - 2,1 (9H, m) CH_2,CH.

$C_8H_{15}Cl$ (146,66) Ber. Cl 24,17 % Gef. Cl 23,34 %

r-1-Chlor-1,cis-2-dimethylcyclohexan (trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan) 12

0,40 g 1,2-Dimethylcyclohexen 23 wurden bei 0°

zu 30 ml HCl-gesättigtem Diäthyläther gegeben. Dann wurde weitere 20 Min. HCl-Gas durchgeleitet. Die Aufarbeitung und GC-Trennung erfolgte wie beim cis-Chlorid 11. Das Rohprodukt enthielt 93 % trans-Chlorid 12 neben 7 % cis-Chlorid 11. Bei der präparativen GC-Trennung wurden 175 mg (33 %) reines trans-Chlorid isoliert.

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 548, 570, 742 (C-Cl).

NMR.-Spektrum in CS_2 (ppm): Bei +24° und -50° 1,01 (3H, d J=7Hz) CH_3; 1,55 (3H, s) CH_3; 1,0 - 2,1 (9H, m) CH_2, CH.

$C_8H_{15}Cl$ (146,66) Ber. Cl 24,17 % Gef. Cl 23,16 %

Cis- und trans-9-Decalincarbonsäure 42a und 43a

Cis- und trans-9-Decalincarbonsäuremethylester 42b und 43b

Die Herstellung der beiden isomeren Säuren erfolgte nach Vorschriften von Bartlett et al. [16]. Smp. der cis-Carbonsäure 42a 123° - 124° (Lit. [16]: 121,8° - 123°), Smp. der trans-Carbonsäure 43a 134,5° - 136° (Lit. [16]: 134,5° - 135,5°).

Je 50 mg cis- und trans-9-Decalincarbonsäure wurden in 2 ml Aether gelöst und mit einer ca. 1,0 M Lösung von Diazomethan (CH_2N_2) in Aether bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt. Die ätherischen Lösungen der Methylester 42b und 43b wurden ohne weitere Aufarbeitung mit GC untersucht (4 % SE 30 120° und 10 % Carbowax 20M 130°); die beiden Ester waren einheitlich.

Halodecarboxylierung von cis- und trans-9-Decalincarbonsäure 42a und 43a zu 9-Chlordecalin 1 und 2

Die Halodecarboxylierung erfolgte nach der Vorschrift von Geisel [17] in Dimethylformamid / Eisessig 5:1 in Gegenwart von 1,0 Moläquiv. Bleitetraacetat und 6,0 Moläquiv. N-Chlorsuccinimid durch Erwärmen auf 50° C. Das Gemisch der isomeren 9-Chlordecaline wurde in 78 % Ausbeute isoliert und mit GC untersucht. Aus cis-9-Decalincarbonsäure 42a wurden 25 % cis-Chlorid 1 und 75 % trans-Chlorid 2, aus trans-9-Decalincarbonsäure 43a 18 % cis-Chlorid 1 und 82 % trans-Chlorid 2 erhalten.

Cyclopenten-1-carbonsäure 48

Nach einer Vorschrift von Wheeler und Lerner [40] wurde aus Cyclopentanon über Cyclopentanoncyanhydrin und Cyclopenten-1-cyanid Cyclopenten-1-carbonsäure 48 hergestellt. Durch Sublimation und Umkristallisation aus Pentan farblose Kristalle, Smp. 118° - 119° (Lit. [40]: 121°).

Cis-5-Hydrinden-8-carbonsäure 49

33,2 g (0,298 Mol) Cyclopenten-1-carbonsäure 48 und 120 ml (1,32 Mol) frisch kondensiertes Butadien wurden in einem Stahlautoklaven 24 Std. auf ca. 200° erhitzt. Die zähflüssige Reaktionsmasse wurde in Benzol gelöst, mit 2N Sodalösung extrahiert und der unlösliche Rückstand mit

Natronlauge ausgekocht. Die vereinigten alkalischen Lösungen wurden angesäuert und mit Aether extrahiert, die Aetherextrakte mit Na_2SO_4 getrocknet und am VRV eingedampft. Aus verd. Essigsäure 30,8 g (53 %) farblose Kristalle, Smp. 76° - 78° (Lit.: 78,5° [38], 80° - 80,5° [39]).

Cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a

30,8 g (0,181 Mol) cis-5-Hydrinden-8-carbonsäure 49 wurden in 80 ml Methanol gelöst und über 3,0 g 10 % Palladium auf Kohle bei Zimmertemperatur und Normaldruck hydriert. Nach beendeter Wasserstoffaufnahme wurde der Katalysator abfiltriert und die Lösung am VRV eingedampft. Eine Hochvakuum-Destillation (112° - 115°/0,02 Torr) ergab 25,8 g (83 %) 46a als weisse Kristalle vom Smp. 41° - 42°. Aus verd. Essigsäure Smp. 43° - 44° (Lit.: 46° [38], 49° [39]).

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 3000 breit (OH), 1695 (C=O).

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,47 (ca. 6H, m) CH_2; 1,75 (ca. 8H, m) CH_2; 2,45 (1H, m) CH; 12,4 (1H, s) COOH.
(Identisch mit den Angaben in [38]).

$C_{10}H_{16}O_2$	Ber.	C 71,39 %	H 9,59 %
(168,24)	Gef.	C 71,28 %	H 9,53 %

Cis-8-Hydrindancarbonsäuremethylester 46b

50 mg cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a wurden in 2 ml

Aether gelöst und mit einer ca. 1,0 M Lösung von Diazomethan (CH_2N_2) in Aether bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt. Die ätherische Lösung wurde ohne weitere Aufarbeitung mit GC untersucht (4 % SE 30 110°, 10 % Carbowax 20M 130°). Der Methylester war einheitlich.

Halodecarboxylierung von cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a

10 ml Dimethylformamid und 2 ml Eisessig wurden in einem Rundkolben 10 Min. mit Stickstoff gespült und dann mit 4,8 g (36 mMol) N-Chlorsuccinimid versetzt. Die Lösung wurde im N_2-Strom auf 50° erwärmt, bis sie klar wurde. Ca. 1 Min. nach der Zugabe von 1,00 g (5,95 mMol) cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a und von 2,80 g Bleitetraacetat (85 - 90 % in Eisessig, 5,7 mMol) trat die Reaktion unter Gasentwicklung ein. Das Heizbad wurde sofort entfernt und das Reaktionsgemisch durch Kühlen bei 50° gehalten *. Nach fünf Min. war die Gasentwicklung beendet. Das Reaktionsgemisch wurde mit 20 ml Wasser verdünnt, mit 3 Portionen Pentan extrahiert, die Pentanextrakte nacheinander mit eisgekühlter 20 % $HClO_4$, 2N $NaHCO_3$ und mit Eiswasser gewaschen. Nach dem Eindampfen am VRV blieben 860 mg (91 %) farblose Flüssigkeit zurück. Das IR.-Spektrum zeigte die für Acetate typischen Banden bei 1735 und 1240 cm^{-1}. Die GC-Analyse für das

---

* Wurde die Lösung von Carbonsäure, Bleitetraacetat und N-Chlorsuccinimid in Dimethylformamid/Eisessig nicht gekühlt, so stieg die Reaktionstemperatur bis gegen 120° C an. Im Reaktionsgemisch konnten dann nur noch Olefine und Acetate, jedoch kein 8-Chlorhydrindan mehr nachgewiesen werden.

Rohprodukt ergab 70 - 80 % 8-Chlorhydrindan im Isomerenverhältnis cis:trans 95:5.

860 mg Rohprodukt wurden über eine Säule mit 50 g Alox (Aktivität III) bei -10° mit Petroläther chromatographiert. Es wurden so 509 mg (54 %) acetatfreies Produkt erhalten; eine GC-Untersuchung ergab 79 % cis-8-Chlorhydrindan 14, 4 % trans-8-Chlorhydrindan 15 und 17 % Hydrindene 22, 50 und 58.

1,trans-2-Dimethylcyclohexan-r-1-carbonsäure (cis-1,2-Dimethylcyclohexancarbonsäure) 47a

Nach Vorschriften von Christol und Solladié [38], House et al. [41a] und Granger et al. [41b] wurde Tiglinsäure mit Butadien bei 200° umgesetzt und in 19 % Ausbeute 1,trans-2-Dimethyl-4-cyclohexen-r-1-carbonsäure 52 isoliert. Die Hydrierung mit Palladiumkohle in Essigester bei Zimmertemperatur und Normaldruck ergab 47a, Sdp. 137° - 138°/12 Torr, Smp. 48° - 52°. Aus Aethanol weisse Kristalle, Smp. 61° - 62°. (Lit.: 59° - 60° [41b], 62° [41a], 63° - 65° [38]).

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 3000 breit, 945 (O-H), 1695 (C=O), 1300 (C-O).

NMR.-Spektrum in CCl_4(ppm): 0,86 (3H, d J=7Hz) CH_3; 1,00 (3H, s) CH_3; 1,6 (8H, m) CH_2; 2,0 (1H, m) CH; 12,4 (1H, s) COOH.

1,trans-2-Dimethylcyclohexan-r-1-carbonsäuremethylester 47b

50 mg 1,trans-2-Dimethylcyclohexan-r-1-carbonsäure 47a wurden in 2 ml Aether gelöst und mit einer ca. 1,0 M Lösung von Diazomethan (CH_2N_2) in Aether bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt. Die ätherische Lösung wurde direkt mit GC untersucht (4 % SE 30 110°, 10 % Carbowax 20M 130°). Der Methylester war einheitlich.

Halodecarboxylierung von 1,trans-2-Dimethylcyclohexan-r-1-carbonsäure 47a

Nach der für die Halodecarboxylierung von cis-8-Hydrindancarbonsäure 46a beschriebenen Methode wurden 430 mg (2,75 mMol) 1,trans-2-Dimethylcyclohexan-r-1-carbonsäure 47a in 6 ml Dimethylformamid/Eisessig 5:1 mit 2,4 g (18 mMol) N-Chlorsuccinimid und 1,2 g Bleitetraacetat (85 - 90 % in Eisessig, 2,5 mMol) bei 60° zur Reaktion gebracht. Nach dem Eindampfen der Pentanextrakte am VRV blieben 330 mg (90 %) farblose Flüssigkeit zurück. Die GC-Untersuchung ergab 52 % trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 12, 44 % cis-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 und 4 % nicht identifizierte Verunreinigungen.

HCl-Elimination aus cis- und trans-8-Chlorhydrindan 14 und 15 und cis- und trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 und 12 mit äthanolischer Kalilauge

Aethanolische Kalilauge wurde durch Auflösen von 2,8 g KOH (0,05 Mol) in 10 ml abs. Aethanol unter heftigem Rühren hergestellt.

20 mg Chlorid (0,13 mMol) wurden in einem Schliffkölbchen eingewogen, 0,5 ml äthanolische Kalilauge zugegeben und 15 Std. auf 80° erhitzt. Dann wurde mit Wasser auf 20 ml verdünnt und die Lösung 24 Std. in einem Kutscher-Steudel-Apparat mit Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde direkt mit GC untersucht (2,5 % SE 52, 60°). Alle Versuche wurden zweimal wiederholt und ergaben innerhalb ± 1 % dieselben Resultate. Die Bestimmung der prozentualen Anteile von $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22, $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 und $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 bzw. 1,2-Dimethylcyclohexen 23, 2,3-Dimethylcyclohexen 59 und 1-Methyl-2-methylencyclohexan 60 erfolgte durch Vergleich der Peakflächen der Wendetangentendreiecke [92] aus mindestens drei Messungen. Die Reproduzierbarkeit lag bei ± 1 %.

$\Delta^{8,9}$-Hydrinden (Bicyclo[4.3.0]nonen-1(6)) 22

Indan wurde nach einer Vorschrift von Reggel et al. [55] mit Lithium in Aethylendiamin reduziert. Destillation des Rohproduktes über eine Drehbandkolonne ergab reines $\Delta^{8,9}$-Hydrinden, Sdp. 114° - 114,5°/150 Torr.

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 2930, 2840 (C-H), 1682 (C=C), 1448, 1305, 1142 (C-C).

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,4 - 2,5 (m).

Massenspektrum: m/e 122 (M^+, 37), 94 (54), 93 (65), 91 (24), 81 (38), 80 (75), 79 (100), 77 (27), 41 (27), 39 (37).

C_9H_{14}	Ber.	C 88,45 %	H 11,77 %
(122,21)	Gef.	C 88,46 %	H 11,55 %

3a,4,5,6-Tetrahydroindanon-6 (Bicyclo[4.3.0]nonen-1-on-3) 64

Nach Stork et al. [58] wurden 84,0 g (1,00 Mol) Cyclopentanon und 78,2 g (1,10 Mol) Pyrrolidin in 400 ml Toluol mit einem Wasserabschneider 2 Std. erhitzt, bis kein Wasser mehr gebildet wurde. Zur Toluollösung wurde unter Eiskühlung 130 g (1,85 Mol) frisch destilliertes, wasserfreies Methylvinylketon getropft und dann 8 Std. unter Rückfluss gekocht. Das Reaktionsgemisch wurde anschliessend mit 40 g Natriumacetat krist. in 160 ml 50 % Essigsäure 4 Std. unter Rückfluss hydrolysiert. Nach dem Abkühlen wurden die Phasen getrennt, die Toluollösung nacheinander mit 2 N HCl, 2 N $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Das Toluol wurde am VRV abgedampft und der Rückstand bei 52° - 65°/0,03 Torr destilliert. Die Ausbeute betrug 38 % (Lit. [58]: 42 %). Dünnschichtchromatographie ergab, dass die Substanz nicht einheitlich war. Daher wurden 350 mg über eine Kieselgel-Säule mit Chloroform chromatographiert. Zuerst wurden 140 mg (40 %) eines ungesättigten Ketons eluiert, das keine UV-Absorption über 200 nm zeigte. IR.-Spektrum (Film, Banden bei 1710 und 1640 cm^{-1}) und NMR.-Spektrum (kein Vinylproton) deuten darauf hin, dass es sich um 4,5,6,7-Tetrahydroindanon-5 65 handelt.

Als zweite Fraktion wurden 195 mg (56 %) des gewünschten Ketons eluiert.

UV.-Spektrum in abs. Aethanol: λ_{max} 246 nm (3,81).

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 3043, 880, 765 (=C-H), 1670 (C=O).

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,0 - 2,8 (11H, m) CH_2, CH; 5,68 (1H, s) =CH.

Semicarbazon, aus Aethanol orange Kristalle, Smp. 215° - 216°.

$C_{10}H_{15}ON_3$	Ber.	C 62,15 %	H 7,82 %	N 21,75 %
(193,25)	Gef.	C 61,89 %	H 7,72 %	N 21,77 %

Reduktion von 3a,4,5,6-Tetrahydroindanon-6 64

Nach Arnal et al. [56] wurden 7,9 g (58 mMol) eines Gemisches der Tetrahydroindanone 64 und 65 (58:42) mit 10,0 g (0,15 Mol) Hydrazinhydrat und 10,0 g (0,18 Mol) KOH in 60 ml Diäthylenglykol 1 Std. unter Rückfluss gekocht, dann die unter 175° siedenden Anteile abdestilliert und weitere 4 Std. gekocht. Die gekühlte Lösung wurde mit 50 ml Wasser verdünnt, mit Petroläther extrahiert, die Extrakte mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und am VRV eingedampft. Die Destillation des Rückstandes ergab 4,55 g (64 %) eines Olefingemisches, Sdp. 73° - 75°/15 Torr. 3,20 g dieses Gemisches wurden über eine Säule mit 250 g Kieselgel-10 % Silbernitrat (hergestellt durch Aufschlämmen von Kieselgel in einer wässrigen Silbernitratlösung, Eindampfen am Vakuum unter 40° und Nachtrocknen über P_2O_5) mit 64 l Petroläther chromatographiert. Eluiert wurden nacheinander 1163 mg $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22, 132 mg $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58, 154 mg trans-5-Hydrinden, 26 mg $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 und 130 mg eines Gemisches weiterer Olefine.

$\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22, $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 und $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 wurden durch Vergleich mit auf anderem Wege synthetisierten Olefinen identifiziert. Die spektrosko-

pischen Daten für trans-5-Hydrinden (NMR-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,5 (12 H, m) CH_2 und CH, 5,60 (2H, s) =CH) stimmen mit den Angaben von Jallageas et al. [57] überein.

Versuche zur Reduktion von 3a,4,5,6-Tetrahydroindanon-6 64

Die Reduktion des Hydrazons von 64 nach einer Vorschrift von Cram et al. [60a] mit Kalium-tert.butylat in Dimethylsulfoxid bei Zimmertemperatur gelang nicht, ebensowenig die von Caglioti [60b] beschriebene Methode mit dem p-Toluolsulfonsäurehydrazon des Ketons und $NaBH_4$ in Methanol.

2-(4-Brombutyl)cyclopentanon 66

Nach einer Vorschrift von Mayer und Alder [63] wurde das Kaliumsalz von 2-Cyclopentanoncarbonsäureäthylester mit 4 Moläquiv. 1,4-Dibrombutan umgesetzt. Die Destillation ergab 61 % 1-(4-Brombutyl)-2-cyclopentanon-1-carbonsäureäthylester vom Sdp. 117° - 118°/0,06 Torr (Lit. [63]: 59 %, Sdp. 144° - 147°/2 Torr). Der Ester wurde in 48 % HBr 5 Std. bei 140° hydrolysiert und decarboxyliert. Eine Hochvakuumdestillation ergab 65 % 2-(4-Brombutyl)-cyclopentanon 66 als farblose Flüssigkeit, Sdp. 100° - 101°/0,2 Torr. (Lit. [63]: 83 %, Sdp. 96° - 100°/2 Torr).

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 1730 (C=O), 1452, 1268, 1154.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,0 - 2,5 (13H, m) CH_2, CH; 3,50 (2H, t J=7Hz) CH_2Br.

$C_9H_{15}OBr$	Ber.	C 49,33 %	H 6,90 %	Br 36,47 %
(219,12)	Gef.	C 49,15 %	H 7,07 %	Br 35,89 %

$\Delta^{7,8}$-Hydrinden (Bicyclo[4.3.0]nonen-1(2)) 58

Ein Gemisch von 9,44 g (43,1 mMol) 2-(4-Brombutyl)-cyclopentanon 66 und 11,30 g (43,1 mMol) Triphenylphosphin wurde 24 Std. auf 100°, dann 3 Std. auf 140° erhitzt. Die Schmelze wurde über Phosphorpentoxid abgekühlt. Das leicht gelbliche, glasige Phosphoniumbromid kristallisierte nicht, es wurde roh weiter verwendet. Versuche zur Herstellung eines kristallinen Produktes durch Reaktion in Benzol oder in Aether waren erfolglos.

1,87 g NaH (55 % - 60 % Dispersion in Oel) (45 mMol) wurden mit Pentan gewaschen und unter N_2 bei 70° mit 20 ml getrocknetem Dimethylsulfoxid (DMSO) umgesetzt. Zur grau-grünen Lösung des Dimethylsulfoxidanions wurde bei Zimmertemperatur unter gutem Rühren eine Lösung von 20,7 g (43,1 mMol) Phosphoniumbromid in 50 ml DMSO zugetropft. Die rote Suspension wurde anschliessend 10 Min. auf 80° erhitzt, wobei die Lösung klar wurde. Das gebildete Hydrinden wurde bei 35° - 42°/12 Torr aus dem Reaktionsgemisch herausdestilliert, in Pentan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und mit $MgSO_4$ getrocknet. Die Destillation ergab 2,98 g (57 %) nach GC isomerenfreies $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58, Sdp. 166°.

IR-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 3040, 860 (=C-H), 1675 (C=C) 2920, 2860 (C-H), 1450 (C-C).

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 0,8 - 2,4 (13H, m) CH_2, CH; 5,30 (1H, s) =CH.

Massenspektrum: m/e 122 (M^+, 31), 94 (47), 93 (55), 91 (20), 81 (41), 80 (69), 79 (100), 77 (26), 41 (26), 39 (35).

C_9H_{14}	Ber.	C	88,45 %	H	11,77 %
(122,21)	Gef.	C	88,26 %	H	11,68 %

1-(3-Brompropyl)-2-cyclohexanon-1-carbonsäureäthylester 67

Eine Suspension von 5,5 g (0,14 Mol) pulversisiertem Kalium in Toluol wurde langsam mit 25,5 g (0,142 Mol) 2-Cyclohexanoncarbonsäureäthylester versetzt und 2 Std. gerührt. Dann wurden 87,5 g (0,433 Mol) wasserfreies 1,3-Dibrompropan zugegeben und 20 Std. unter Rückfluss gekocht. Das ausgeschiedene Kaliumbromid wurde abfiltriert, die Toluollösung mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Die Destillation ergab 23,1 g (57 %) farblose Flüssigkeit, Sdp. 102° - 108°/0,1 Torr.

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 1710, 1735 (C=O), 1445, 1297, 1240, 1218.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 4,20 (2H, q J=7Hz) OCH_2; 3,38 (2H, m) CH_2Br; 1,30 (3H, t J=7Hz) CH_3; 1,2 - 2,6 (12H, m) CH_2.

2-(3-Brompropyl)cyclohexanon 68

Eine Lösung von 10,0 g (34,2 mMol) 1-(3-Brompropyl)-2-cyclohexanon-1-carbonsäureäthylester 67 in 50 ml Eis-

essig und 10 ml Wasser wurde mit HBr gesättigt und unter Durchleiten eines langsamen Stromes von HBr 6 Std. bei 120° gekocht. Die Lösung wurde abgekühlt, mit 200 ml Eiswasser verdünnt und mit Aether extrahiert. Die ätherische Lösung wurde nacheinander mit Wasser, 2N $NaHCO_3$ und Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und am VRV eingedampft. Die Destillation ergab 3,07 g (41 %) 68 als farblose Flüssigkeit, die sich beim Stehen an der Luft sofort gelb färbte, Sdp. 83° - 84°/0,1 Torr. Aus dem Rückstand konnten 3,91 g (39 %) Ausgangsmaterial zurückgewonnen werden. Verlängerung der Reaktionsdauer oder Hydrolyse und Decarboxylierung in wässriger HBr bei 140° ergab schlechtere Ausbeuten infolge Verharzung.

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 1705 (C=O), 1445, 1310, 1254, 1128.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 3,36 (2H, t J=7Hz), CH_2Br; 1,2 - 2,4 (13H, m) CH_2, CH.

$C_9H_{15}OBr$	Ber.	C 49,33 %	H 6,90 %	Br 36,47 %
(219,12)	Gef.	C 49,98 %	H 7,09 %	Br 35,98 %

$\Delta^{1,8}$-Hydrinden (Bicyclo[4.3.0]nonen-1(9)) 50

3,06 g (14,0 mMol) 2-(3-Brompropyl)cyclohexanon 68 und 3,66 g Triphenylphosphin (14,0 mMol) wurden in 20 ml wasserfreiem Aether gelöst und im Bombenrohr 15 Std. auf 100° erhitzt. Der stark hygroskopische, kristalline Niederschlag wurde abfiltriert, mit wasserfreiem Aether gewaschen und am Hochvakuum getrocknet. Die erhaltenen 1,87 g (28 %) des rohen Phosphoniumbromids wurden ohne Reinigung

weiterverwendet. Die ätherische Lösung enthielt 4,80 g (71 %) nicht umgesetztes Triphenylphosphin und Ketobromid 68.

In der oben für $\Delta^{7,8}$-Hydrinden beschriebenen Weise wurden 1,87 g (3,83 mMol) Phosphoniumbromid in 10 ml DMSO mit NaH in DMSO umgesetzt. Das Reaktionsprodukt wurde durch Destillation bei 20° - 42°/12 Torr aus dem Gemisch isoliert und lieferte nach Destillation bei 137° - 138° 0,274 g (59 %) nach GC isomerenfreies $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50.

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 3035, 905 (=C-H), 1675 (C=C) 2920, 2860 (C-H), 1440 (C-C).

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 5,17 (1H, s) = CH; 0,8 - 2,7 (13H, m) CH_2, CH.

Massenspektrum: m/e 122 (M^+, 36), 94 (36), 93 (68), 91 (24), 81 (37), 80 (93), 79 (100), 77 (33), 41 (28), 39 (40).

2-Cyclopentanonbuttersäure 69

Nach einer Vorschrift von Pommer [66a] und Huisgen und Pawellek [66b] wurde durch Kondensation von 2-Cyclopentanoncarbonsäureäthylester und γ-Brombuttersäuremethylester mit Natrium in Toluol und anschliessender Hydrolyse und Decarboxylierung 2-Cyclopentanonbuttersäure 69 hergestellt. Die Destillation am Hochvakuum ergab eine farblose Flüssigkeit, Sdp. 151° - 153°/0,3 Torr, n_D 1,472 (Lit. [66b]: 140° - 145°/0,7 Torr, n_D 1,4748).

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 3000 breit, 1708 (COOH), 1735 (C=O), 1408, 1152.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 10,9 (1H, s) COOH;
1,4 - 2,6 (13H, m) CH_2, CH.

$C_9H_{14}O_3$	Ber.	C	63,51 %	H	8,29 %
(170,21)	Gef.	C	63,34 %	H	8,41 %

2-Cyclohexanonpropionsäure 70

Das Enamin aus Pyrrolidin und Cyclohexanon wurde nach Stork et al. [58] mit Acrylsäureäthylester alkyliert und nach einer Vorschrift von Fritz und Fischer [67] zur Säure 70 hydrolysiert. Aus Petroläther weisse Kristalle, Smp. 62,5° - 63° (Lit. [67]: 58°).

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 3000 breit (COOH),
1705 (COOH und C=O),1412, 1130.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 11,6 (1H, s) COOH;
1,2 - 2,7 (13H, m) CH_2, CH.

$C_9H_{14}O_3$	Ber.	C	63,51 %	H	8,29 %
(170,21)	Gef.	C	63,34 %	H	8,41 %

Abbau von $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 zu 2-Cyclopentanonbuttersäure 69

Durch eine Lösung von 0,62 g (5,1 mMol) $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 in 12 ml Methylenchlorid wurde bei -78° innert 18 Min. 1 Aequiv. Ozon geleitet (Durchflussge-

schwindigkeit 200 ml O_2 = 0,3 mMol O_3 pro Min.). Die bläulich gefärbte Lösung wurde am VRV sorgfältig eingedampft, der Rückstand mit 20 ml Wasser versetzt und 10 Min. auf 80° erhitzt. Der gallertige Niederschlag wurde durch Zugabe von wenig Aceton in Lösung gebracht und dann mit einer Suspension von frisch gefälltem, neutral gewaschenem Ag_2O (aus 4 g $AgNO_3$) in 10 ml Wasser versetzt. Aus einer Bürette wurde 1 N NaOH bis zur deutlichen Färbung von Phenolphtalein zugetropft (4,3 ml). Der Niederschlag wurde abfiltriert, mit wenig NaOH gewaschen und die Filtrate mit $HClO_4$ kongosauer gestellt und mit Aether extrahiert. Nach dem Eindampfen des getrockneten Extraktes blieben 700 mg (81 %) eines gelblichen Oels zurück.

Der Rückstand wurde in Aether aufgenommen und mit 2 N $NaHCO_3$ die sauren Anteile extrahiert. Dann wurde die $NaHCO_3$-Lösung kongosauer gestellt und wieder mit Aether ausgeschüttelt. Nach dem Eindampfen der getrockneten Aetherlösungen blieben 445 mg (51 %) eines Neutralkörpers (IR.-Spektrum in CCl_4: 3350 cm^{-1} (OH)) und 250 mg (29 %) eines Säuregemisches zurück. Das IR.-Spektrum der Säure enthielt die für 2-Cyclopentanonbuttersäure 69 charakteristischen Banden (in CCl_4: 1708 cm^{-1}, Schulter bei 1735 cm^{-1}).

50 mg des Säuregemisches wurden in 2 ml Aether gelöst und mit einer ca. 1,0 M Lösung von CH_2N_2 in Aether bis zur schwachen Gelbfärbung versetzt und gaschromatographisch (4 % SE 30, 130°) mit Lösungen der Methylester von authentischer 2-Cyclopentanonbuttersäure 69 und 2-Cyclohexanonpropionsäure 70 verglichen. Das veresterte Säuregemisch enthielt neben nicht identifizierten Verbindungen den Methylester von 69, aber keinen Methylester von 70.

0,49 g (4,0 mMol) $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 wurden zu einer Suspension von 3,40 g (15,9 mMol) $NaIO_4$ in 30 ml 50 % Aceton gegeben. Dann wurde auf 0° gekühlt, eine Lösung von 100 mg $KMnO_4$ (0,60 mMol) in 10 ml 50 % Aceton zugetropft, 15 Std. bei 5° weitergerührt, anschliessend der Niederschlag abfiltriert, das Aceton abgedampft und die wässrige Lösung mit Aether extrahiert. Nach dem Eindampfen des getrockneten Extraktes verblieben 530 mg (78 %) eines Oels, das wie oben in Säure und Neutralkörper aufgetrennt wurde. Das Säuregemisch enthielt wiederum 2-Cyclopentanonbuttersäure 69, aber kein 70.

Abbau von $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 zu 2-Cyclohexanonpropionsäure 70

Nach der gleichen Methode wurden 60 mg (0,49 mMol) $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 in Methylenchlorid ozonisiert und mit Ag_2O oxidiert. Isoliert wurden 28 mg (33 %) eines Säuregemisches (IR.-Spektrum in CCl_4: 1708 cm^{-1}). Die GC-Analyse der Methylester zeigte, dass Cyclohexanonpropionsäure 70, aber kein 69 im Gemisch enthalten war. Es gelang jedoch nicht, die Säure 70 kristallin abzutrennen.

8,9-Epoxihydrindan (1,6-Epoxibicyclo[4.3.0]nonan) 73

Nach einer Vorschrift von Korach [68] wurden 2,90 g (0,0237 Mol) $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 und 3,2 g (0,030 Mol) Na_2CO_3 in 40 ml CH_2Cl_2 vorgelegt und unter Rühren während 1 Std. 6,50 g (0,030 Mol) mit 0,2 g Natriumacetat ge-

pufferte 35 % Peressigsäure (hergestellt nach Greenspan [93]) zugetropft. Die Lösung wurde 1 Std. weitergerührt, dann filtriert, mit Wasser gewaschen, mit $MgSO_4$ getrocknet und eingedampft. Zurück blieben 3,25 g (99 %) farblose Flüssigkeit, die nach GC über 95 % des gewünschten Epoxids enthielt und roh weiterverwendet wurde.

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 1303, 1204, 1043, 936, 868, 847.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,1 - 2,1 (m).

Cis-8-Hydrindanol (cis-1-Bicyclo[4.3.0]nonanol) 18a

(hergestellt von A.F. Boschung)

Cis-8-Hydrindanol 18a wurde durch katalytische Druckhydrierung (100 atm) des Epoxids 73 mit Raney-Nickel in Ameisensäuremethylester erhalten. Die Reinigung erfolgte durch Chromatographie an Alox mit Petroläther/Aether als Eluierungsmittel. Aus Pentan farblose Kristalle vom Smp. 63° - 64° (Lit. [69]: 49°).

Cis-8-Aethoxihydrindan (cis-1-Aethoxibicyclo[4.3.0]-nonan) 18b

(hergestellt von A.F. Boschung)

240 mg (1,7 mMol) cis-8-Hydrindanol 18a in 20 ml Benzol wurden mit 150 mg (3,8 mMol) Kalium versetzt und während 30 Std. gekocht. Hierauf wurde auf 0° gekühlt und

2,4 g (15 mMol) Aethyliodid in 20 ml Benzol zugefügt. Die Lösung wurde 15 Std. stehen gelassen, dann mit Wasser versetzt und mit Aether extrahiert. Die Aetherextrakte wurden gewaschen, getrocknet und eingedampft, wobei 200 mg Rohprodukt zurückblieben. Dieses Gemisch wurde auf 16 g Kieselgel mit Chloroform als Eluierungsmittel chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten 18 mg Aether 18b (6 %).

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 1386 (C-C), 1072 (C-O).

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,10 (3H, t) CH_3; 3,29 (2H, q) OCH_2; 0,8 - 2,1 (15H, m) CH_2, CH.

Trans-8-Hydrindanol (trans-1-Bicyclo[4.3.0]nonanol) 19a

3,40 g (0,0246 Mol) 8,9-Epoxihydrindan 73 wurden nach Christol und Solladié [69] mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran reduziert und durch Chromatographie über 120 g Alox (Aktivität III) mit Petroläther als Eluierungsmittel gereinigt. Die Reaktion ergab 2,55 g (74 %) farbloses Oel (Lit. [69]: 65 %).

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 3615, 3420 breit (O-H), 1448, 1108, 1052, 1030, 948.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,0 - 2,0 (m).

Trans-8-Aethoxihydrindan(trans-1-Aethoxibicyclo[4.3.0]-nonan) 19b

Zu 707 mg (5,05 mMol) trans-8-Hydrindanol 19a in

10 ml Hexan wurden unter N_2 und Feuchtigkeitsausschluss 2,25 ml einer 2,22N Lösung von n-Butyllithium in Hexan (5,00 mMol) zugegeben und das Gemisch 20 Min. gekocht. Das Hexan wurde abdestilliert, das zurückgebliebene Lithiumalkoholat abgekühlt, in 3 ml Hexamethylphosphorsäuretriamid (HMPT) gelöst und mit 1,5 g (10 mMol) Aethyliodid in 2 ml HMPT versetzt. Die Reaktionslösung wurde 3 Std. bei Zimmertemperatur gerührt, dann mit 20 ml Wasser verdünnt und mit Pentan extrahiert. Die Pentanextrakte wurden mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Der Rückstand wurde auf 30 g Kieselgel mit Petroläther als Eluierungsmittel chromatographiert. Die ersten Fraktionen enthielten 67 mg (8 %) Aether 19b; aus den späteren Fraktionen konnte unumgesetzter Alkohol zurückgewonnen werden.

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 1385 (C-C), 1052 (C-O), 960, 862.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,10 (3H, t) CH_3; 3,22 (2H, q) CH_2; 0,8 - 2,2 (15H, m) CH_2, CH.

Versuche, bei denen das Kaliumalkoholat in Toluol oder in DMSO bzw. das Lithiumalkoholat in Hexan oder DMSO mit Aethyliodid oder Dimethylsulfat umgesetzt wurde, ergaben noch schlechtere Ausbeuten an Aethyläther 19b.

Trans-8-Aethoxihydrindan 19b entsteht zu 41 % bei der Reaktion von cis-8-Chlorhydrindan 14 mit Silbernitrat in abs. Aethanol bei 5° C. Der Aether konnte jedoch nicht von den gleichzeitig gebildeten Hydrindenen 22, 50 und 58 und von cis-8-Aethoxihydrindan 18b abgetrennt werden.

Cis-8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoat 18c

(hergestellt von A.F. Boschung)

Zu einer Suspension von 1,4 g (0,036 Mol) Kalium in Toluol wurde eine Lösung von 3,8 g (0,027 Mol) cis-8-Hydrindanol 18a in 10 ml Toluol zugetropft und das Reaktionsgemisch unter N_2 15 Std. unter Rückfluss gekocht. Darauf wurde auf -10° C gekühlt, 5,1 g (0,027 Mol) p-Nitrobenzoylchlorid in 10 ml Toluol zugegeben und 20 Std. gerührt. Die Lösung wurde mit Aether verdünnt, mit Wasser gewaschen, getrocknet und eingedampft. Aus Petroläther 6,8 g (87 %) gelbliche Kristalle vom Smp. 101° - 102° (Lit. [19]: 100,5 - 101,5°).

$C_{16}H_{19}O_4N$	Ber.	C 66,42 %	H 6,62 %	N 4,84 %
(289,34)	Gef.	C 66,26 %	H 6,56 %	N 4,90 %

Trans-8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoat 19c

3,20 g trans-Hydrindanol 19a (0,0229 Mol) wurden nach obiger Methode mit Kalium in Toluol umgesetzt und dann mit 1 Aequiv. p-Nitrobenzoylchlorid zur Reaktion gebracht. Das Kaliumalkoholat bildet sich schwerer als bei cis-8-Hydrindanol 18a.

Aus Petroläther 4,52 g (69 %) gelbliche Kristalle vom Smp. 141° (Lit. [19]: 138,5° - 139,5°).

IR.-Spektrum in CCl_4 (cm^{-1}): 1722 (C=O), 1532, 1304, 1121.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 8,15 (4H, d J=2Hz), ArH; 1,0 - 2,0 (ca. 12H, m), 2,0 - 3,2 (ca. 3H, m).

$C_{16}H_{19}O_4N$	Ber.	C 66,42 %	H 6,62 %	N 4,84 %
(289,34)	Gef.	C 66,57 %	H 6,82 %	N 4,89 %

1,trans-2- und 1,cis-2-Dimethylcyclohexan-r-ol (cis- bzw. trans-1,2-Dimethylcyclohexanol) 74a bzw. 75a

Nach einer Vorschrift von Pasto und Klein [71] wurde 2-Methylcyclohexanon mit Methylmagnesiumiodid umgesetzt. Destillation ergab 77 % Alkoholgemisch vom Sdp. 67° - 70°/17 Torr (Lit. [71]: 65° - 68°/15 Torr). Die GC-Analyse ergab 79 % trans-Alkohol 75a und 21 % cis-Alkohol 74a. Die Trennung erfolgte mit präparativer GC auf einer 50' x 3/8"-Säule mit 10 % Carbowax 20M auf Chromosorb DMCS und N_2 als Trägergas bei 155° C.

Cis-1,2-Dimethylcyclohexanol 74a:

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 3480 breit (O-H), 1115, 991, 913.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 0,89 (3H, d J=7Hz) CH_3-CH; 1,02 (3H, s) CH_3-C; 1,53 (1H, s) OH; 1,0 - 1,8 (9H, m) CH_2, CH.

Trans-1,2-Dimethylcyclohexanol 75a:

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 3470 breit (O-H), 1170, 1009, 937.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 0,88 (3H, m) CH_3-CH; 1,13 (3H, s) CH_3-C; 1,33 (1H, s) OH; 1,1 - 1,8 (9H, m) CH_2, CH.

Cis- und trans-1,2-Dimethylcyclohexanol 74a bzw. 75a wurden ferner durch stereospezifische Synthesen analog den Hydrindanolen 18a und 19a hergestellt:

1,2-Dimethylcyclohexen 23 wurde mit Peressigsäure in Methylenchlorid umgesetzt und das quantitativ gebildete Epoxid 76 roh weiterverwendet. Die Reduktion mit $LiAlH_4$ in Tetrahydrofuran nach der Vorschrift von Trevoy und W.G. Brown [94] ergab zu 68 % Dimethylcyclohexanol vom Sdp. 57° - 61°/14 Torr (Lit. [94]: 53°/17 Torr). Die GC-Analyse ergab eine Zusammensetzung von 78 % trans- und 22 % cis-1,2-Dimethylcyclohexanol 75a bzw. 74a.

Die Reduktion des rohen Epoxids 76 mit H_2 über Palladiumkohle in Ameisensäuremethylester bei 120 atm und Zimmertemperatur lieferte zu 43 % Dimethylcyclohexanol vom Sdp. 60° - 65°/14 Torr (Lit. [54]: 76° - 77°/19 Torr). Die GC-Analyse ergab eine Zusammensetzung von 60 % cis- und 40 % trans-1,2-Dimethylcyclohexanol 74a bzw. 75a.

1,2-Dimethylcyclohexen 23
2,3-Dimethylcyclohexen 59

22,5 g (0,176 Mol) Alkoholgemisch 74a und 75a wurden mit 2,4 g sirupöser Phosphorsäure erhitzt und die Olefine azeotrop abdestilliert und mit $MgSO_4$ getrocknet. Nochmalige Destillation ergab 14,3 g (74 %) Olefingemisch,Sdp. 134° - 137° (Lit. [24]: 129° - 131°). Die GC-Analyse ergab eine Zusammensetzung von 77 % 1,2-Dimethylcyclohexen 23, 22 % 2,3-Dimethylcyclohexen 59 und 1 % 1-Methyl-2-methylencyclohexan 60. Durch präparative GC auf einer 50' x 3/8"-Säule mit 10 % Carbowax 20M auf Chromosorb DMCS und N_2 als Trägergas bei 70° wurden die Olefine 23 und 59 in reiner Form gewonnen.

1,2-Dimethylcyclohexen 23:

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 1640 (breit (C=C), 1272, 1226, 1140, 1009, 922, 868.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 1,88 (4H, m) CH_2; 1,55 (10H, s breit) CH_3, CH_2.

2,3-Dimethylcyclohexen 59:

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 3025 (C=C-H), 1640 breit (C=C), 1152, 1109, 1034, 1015, 973, 872, 799.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 5,30 (1H, s) =CH; 1,9 (3H, m) CH_2, CH; 1,6 (7H, m) CH_2; 1,00 (3H, d J=7Hz) CH_3.

1-Methyl-2-methylencyclohexan 60

Nach einer Vorschrift von Greenwald et al. [61] wurden 1,5 g NaH (55 % - 60 % Dispersion in Oel) (35 mMol) mit Pentan gewaschen und dann unter N_2 mit 15 ml DMSO 30 Min. auf 60° erhitzt, bis die H_2-Entwicklung beendet war. Zur auf 0° gekühlten Lösung wurde eine Aufschlämmung von 12,1 g (35 mMol) rohem Triphenylmethylphosphoniumbromid (aus Methylbromid und Triphenylphosphin in Benzol bei 5° C [62]) in 25 ml DMSO unter N_2 zugetropft und 30 Min. weitergerührt. Die intensiv rote Lösung wurde dann mit 4,08 g (36 mMol) 2-Methylcyclohexanon versetzt und das festgewordene Gemisch bei 50° 1 Std. gerührt. Das gebildete Olefin wurde bei 20° - 60°/12 Torr aus dem Reaktionsgemisch in eine Kühlfalle herausdestilliert, in Pentan aufgenommen, mit Wasser gewaschen und über $MgSO_4$ getrocknet. Destillation ergab 2,40 g (66 %) 1-Methyl-2-methylencyclohexan, Sdp. 125° - 126° (Lit. [24]: 124,5° - 124,8°).

IR.-Spektrum, Film (cm^{-1}): 3080 ($=CH_2$), 1640, 1238, 1090, 886.

NMR.-Spektrum in CCl_4 (ppm): 4,50 (2H, s) CH_2; 1,00 (3H, d J=6Hz) CH_3; 0,9 - 2,3 (9H, m) CH_2, CH.

r-1-Aethoxi-1,trans-2-dimethylcyclohexan (cis-1-Aethoxi-1,2-dimethylcyclohexan) 74b

Nach der für trans-8-Aethoxihydrindan 19b beschriebenen Methode wurde cis-1,2-Dimethylcyclohexanol 74a mit Butyllithium in Hexan in das Lithiumalkoholat übergeführt und dieses mit Aethyliodid in Hexamethylphosphorsäuretriamid zur Reaktion gebracht. Die GC-Analyse des Reaktionsproduktes ergab, dass neben 78 % nicht umgesetzten Alkohols 22 % einer neuen Substanz gebildet worden war, deren Retentionszeit mit einem Produkt der Solvolyse von cis- bzw. trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 bzw. 12 übereinstimmte und der deshalb die Struktur des Aethers 74b zugeordnet wurde.

r-1-Aethoxi-1,cis-2-dimethylcyclohexan (trans-1-Aethoxi-1,2-dimethylcyclohexan) 75b

Nach derselben Methode wurde trans-1,2-Dimethylcyclohexanol 75a veräthert, wobei nur 8 % des gewünschten Aethers 75b gebildet wurde. Die Identifikation erfolgte wiederum durch Vergleich der Retentionszeiten mit den Solvolyseprodukten der Chloride 11 und 12.

Aequilibrierung von cis- und trans-9-Chlordecalin 1 bzw. 2, cis- und trans-8-Chlorhydrindan 14 bzw. 15 und 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 bzw. 12

mit $HCl/ZnCl_2$ (wässrig):

Je 50 mg Chlorid wurden in 5 ml-Ampullen mit 2,5 ml einer Lösung von 20 % wasserfreiem Zinkchlorid in konz. Salzsäure (36 %) versetzt und eingeschmolzen. Die Aequilibrierung erfolgte durch Schütteln in einem thermostatisierten Wasserbad bei 46° während 7 Tagen. Die Ampullen wurden geöffnet, der Inhalt auf Eis gegossen und das Gemisch mit Pentan extrahiert. Die Pentanextrakte wurden mit Eiswasser gewaschen, getrocknet und mit GC (10 % Carbowax 20M auf Chromosorb DMCS) untersucht.

mit $HCl/ZnCl_2$ in CCl_4:

Je 20 mg Chlorid wurden in 2 ml-Ampullen mit 1 ml mit trockenem HCl-Gas gesättigtem CCl_4 und einer Spatelspitze frisch geschmolzenem und pulverisiertem Zinkchlorid versetzt und eingeschmolzen. Die Aequilibrierung, Aufarbeitung und Untersuchung erfolgte wie oben.

Es wurden jeweils 8 bis 10 Ansätze mit reinen Isomeren und verschiedenen Gemischen äquilibriert. Die Bestimmung der prozentualen Anteile erfolgte durch Vergleich der Wendetangentendreiecke [92] aus mindestens 3 GC-Messungen. Die Reproduzierbarkeit lag bei $\pm$ 0,5 %. Neben den isomeren Chloriden wurden jeweils 10 % bis 15 % nicht identifizierte Nebenprodukte gebildet. Die isomeren 8-Chlorhydrindane ergaben zusätzlich ca. 15 % Hydrindene.

Die prozentuale Zusammensetzung der Isomerengemische aus verschiedenen Ansätzen variierte um höchstens ± 1 % (± 2 % für 8-Chlorhydrindan in wässriger HCl/$ZnCl_2$), d.h. die Gleichgewichtslage war jeweils erreicht.

Erfolglos blieben die Versuche zur Aequilibrierung der 9-Chlordecaline in CCl_4 mit HCl/$ZnCl_2$. Nach 7 Tagen hatten sich beträchtliche Mengen sekundärer Chloride gebildet, was die gaschromatographische Bestimmung von cis- und trans-9-Chlordecalin verunmöglichte. Bei kürzerer Reaktionszeit trat zwar teilweise Isomerisierung der tertiären Chloride ein, die Gleichgewichtslage wurde aber nicht erreicht.

Weitere Versuche zur Aequilibrierung wurden ohne Erfolg in Diäthyläther, Tetrahydrofuran, Chloroform, Aceton, Tetrachlorkohlenstoff und 1,2-Dichloräthan durchgeführt. In Diäthyläther/BF_3, Tetrahydrofuran/HCl, Chloroform/HCl, Chloroform/HCl/$ZnCl_2$ und 1,2-Dichloräthan/HCl trat teilweise Isomerisierung, Elimination von HCl und Zersetzung des Lösungsmittels ein.

Kinetische Messungen

Die für die kinetischen Messungen verwendeten Wasser- und Oelthermostaten besassen eine Temperaturkonstanz von ± 0,05°.

1146,0 g absolutes Aethanol und 363,9 g bidestilliertes Wasser ergaben 80 Vol.% Aethanol der Dichte d_{20}^{20} = 0,8525. 70 Vol.% Dioxan wurde aus 720,3 g Dioxan (DAB 7)

und 317,7 g bidestilliertem Wasser hergestellt, d_{20}^{20} = 1,042.

50 Vol.% Aceton wurde aus 395,4 g Aceton (DAB 7) und 498 g bidestilliertem Wasser hergestellt, d_{20}^{20} = 0,9344.

Alle Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten (RGK) wurden nach der Leitfähigkeitsmethode in einer Druckzelle mit Platin-Elektroden bestimmt [82]. Die Konzentration der eingesetzten Chloride betrug 10^{-3} M, die Konzentration des Triäthylamins 1,2 x 10^{-3} M. Nach einer Vorwärmzeit von 5 bis 10 Min. (je nach Temperatur) wurde die Leitfähigkeitskurve während mindestens drei Halbwertzeiten aufgenommen. Bei der Bestimmung der RGK von trans-8-Chlorhydrindan 15 mit cis-trans-Gemischen, die die Kenntnis der genauen Isomerenzusammensetzung zur Zeit t=0 voraussetzte, wurde vor der Zugabe des Chlorids Messzelle und Lösungsmittel auf die Reaktionstemperatur gebracht.

Die Berechnung der RG-Konstanten erfolgte mit einem Computerprogramm von A.F. Boschung nach der Methode der kleinsten Quadrate unter Verwendung von 30 bis 40 Leitfähigkeitswerten. Als Mass für die Konzentration c wurde die Leitfähigkeit mit einer willkürlich gewählten Einheit eingesetzt, da nur relative Konzentrationen und nicht absolute Werte benötigt werden.

Der Computer berechnet vorerst ausgehend von Gleichung (1) für ein gegebenes c_∞ aus den Messwertepaaren t_i/c_i nach Gleichung (2) und (3) die beste Gerade $y = mx + b$, für die die Summe der quadratischen Abweichungen F (Gleichung (4)) ein Minimum erreicht (lineare Regression).

(1) $\ln(c_\infty - c_i) = -kt_i + \ln(c_\infty - c_o)$

c_i = Konzentration zur Zeit t_i ($t_o = 0$, $t_\infty = \infty$)

k = RG-Konstante

(2) $$m = \frac{n\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{n\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}$$

(3) $$b = \frac{\Sigma y_i - m\Sigma x_i}{n}$$

$y_i = \ln(c_\infty - c_i)$ $\quad x_i = t_i$

n = Zahl der Messwertepaare c_i/t_i

(4) $$F = \Sigma(y_i - mx_i - b)^2$$

Gleichung (1) enthält neben der Unbekannten k die Konzentrationen c_o und c_∞, die zwar messbar sind, deren experimentelle Werte aber ein vergleichsweise zu starkes Gewicht bekämen, wenn sie zur Berechnung von k beigezogen würden. c_o wird als Unbekannte gewählt, c_∞ so lange variiert, bis das durch lineare Regression bestimmte F ein Minimum erreicht (Iteration). Die Iteration beginnt mit $c_\infty = c_n \times 1{,}01$, d.h. dem um 1 % vergrösserten letzten Messwert der Leitfähigkeit. c_∞ wird um 2 %, dann 2/5 % verändert und die Iteration um jeweils den Faktor 5 verfeinert, bis die Steigung $m = -k$ der Geraden zweier aufeinanderfolgender Berechnungen um weniger als 1 ‰ ändert.

Der Computer berechnet dann die RG-Konstante k, die quadratische Summe der Abweichungen F und daraus die Streuung und ermöglicht durch Vergleich von berechneter und gemessener Konzentration c_i die Feststellung, ob die Messwertepaare statistisch verteilt sind oder ob allenfalls eine Reaktionsgleichung erster Ordnung zur Beschreibung der Konzentrationsänderung ungenügend ist.

Für die Berechnung der RG-Konstante aus Gemischen wurde das Verfahren von Geisel [17] in das Computerprogramm miteinbezogen. Neben c_i/t_i wird zusätzlich die Konzentration c_o zur Zeit $t = 0$ (bzw. der entsprechende Leitfähigkeitswert), die RG-Konstante k_a der einen Komponente und der prozentuale Anteil A dieser Komponente im Gemisch benötigt. Nach Gleichung (5) wird dann der Konzentrationsanteil c_{ia} für alle t_i berechnet und von der Gesamtkonzentration c_i abgezogen (Schema 8).

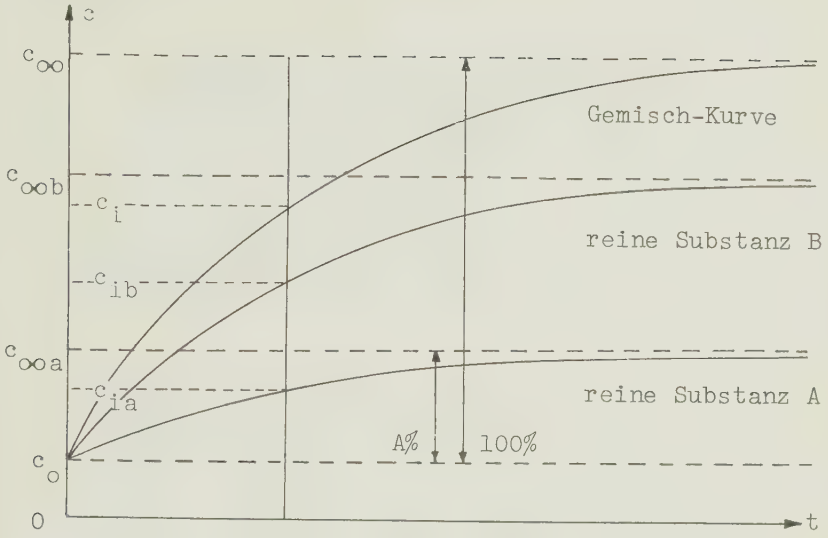
$$(5)\quad c_{ia} = c_{\infty a} - (c_{\infty a} - c_o)\, e^{-k_a t_i}$$

$$c_{\infty a} = c_o + \frac{A}{100}(c_\infty - c_o)$$

$$(6)\quad c_{ib} = c_i - c_{ia} + c_o$$

Die lineare Regression und die Iteration werden nach der obigen Methode durchgeführt, wobei in jedem Iterationsschritt die Werte c_{ib} neu berechnet werden. Dann wird die gesamte Berechnung mit dem vom Computer bestimmten c_o anstelle des gemessenen Wertes c_o wiederholt, und zwar so lange, bis die RGK zweier aufeinanderfolgender Berechnungen um weniger als 1°/oo ändert.

Schema 8



Alle konduktometrischen Messungen wurden mindestens dreimal durchgeführt, wobei die berechneten RGK innerhalb ± 1 % für reine Substanzen, ± 2 % für Gemische lagen. Der grössere Vertrauensbereich für die RGK aus Gemischen (trans-8-Chlorhydrindan) kommt daher, dass hier die Fehler der RGK der einen Komponente, der Nullzeitbestimmung und der gaschromatographischen Bestimmung der Gemischzusammensetzung in das Resultat eingehen.

Präparative Solvolysen

Bei den präparativen Solvolysen wurden soweit als möglich die gleichen Bedingungen eingehalten wie bei den kinetischen Messungen. Alle Versuche wurden dreimal durchgeführt. Die Produkte wurden gaschromatographisch durch Einspritzen mit authentischen Proben identifiziert und die quantitative Zusammensetzung durch Vergleich der Peakflächen mit Peakflächen eines Eichgemisches aus mindestens drei Messungen berechnet [92].

Die Streuung der GC-Messwerte eines Versuches betrug ± 1 %; die Mittelwerte verschiedener Versuche lagen innerhalb ± 2 %. Das Inversion/Retention-Verhältnis der cis-trans-isomeren Alkohole und Aether (Tabelle 26) blieb in allen Versuchen innerhalb ± 0,2.

9-Chlordecaline

Eine 0,01 M Lösung von 35 mg Chlorid 1 bzw. 2 in 20 ml 80 % Aethanol wurde 5 Std. bei 70° C gerührt, dann mit Wasser auf 100 ml verdünnt und 24 Std. im Kutscher-Steudel-Apparat mit 20 ml Pentan extrahiert. Die Pentanlösung wurde auf die Hälfte eingeengt und mit GC untersucht (10 % SE 30, 80° C). Bei Zusatz von 24 mg (1,2 Moläquiv.) Triäthylamin war die Produktverteilung innerhalb der Fehlergrenze der GC-Analyse gleich.

Mit Silberionen: 35 mg Chlorid wurden mit einer Lösung von 52 mg (1,5 Moläquiv.) $AgNO_3$ in 20 ml 80 % Aethanol 2 Std. gerührt. Lösung und Niederschlag wurden

in den Kutscher-Steudel-Apparat überführt, mit Wasser auf 100 ml verdünnt und wie oben extrahiert und untersucht.

Die Produkte wurden durch Vergleich mit cis- und trans-9-Decalol 7a bzw. 8a, $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 und einem Gemisch aus $\Delta^{1,9}$-Oktalin 6 und $\Delta^{9,10}$-Oktalin 5 identifiziert. Das cis-Chlorid ergab 4 % eines weiteren Produktes, dessen Retentionszeit in der GC auf einen 9-Decalyläther 7b oder 8b hinweist.

8-Chlorhydrindane

Eine 0,004 M Lösung von 12 mg Chlorid 14 bzw. 15 und 10 mg (1,2 Moläquiv.) Triäthylamin in 20 ml 80 % Aethanol wurde 3 Std. bei 40° gerührt, dann mit Wasser auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml Pentan 24 Std. in einem Kutscher-Steudel-Apparat extrahiert. Die Pentanlösung wurde direkt mit GC untersucht (10 % Carbowax 20M, 100° C). Die Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Eine Trennung von $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 und $\Delta^{7,8}$-Hydrinden 58 war mit den verwendeten GC-Säulen nicht möglich. Die Pentanextraktionen aus drei Versuchen wurden daher zusammengefasst und das Pentan über eine Raschigringkolonne abdestilliert, wobei ca. 10 % der Olefine verloren gingen. Der Rückstand (ca. 35 mg) wurde über eine Säule mit 5 g Kieselgel - 10 % Silbernitrat* mit Petroläther als Eluierungsmittel aufgetrennt und die Konzentration der Olefine 22, 50 bzw. 58 in den Fraktionen gaschromatographisch bestimmt.

---

* vgl. Seite 105

Die Resultate von Versuchen ohne Triäthylamin waren nicht reproduzierbar. Der Anteil an trans-8-Hydrindanol 19a und $\Delta^{1,8}$-Hydrinden 50 war kleiner als bei Versuchen mit Triäthylamin, dafür wurde bedeutend mehr $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 gefunden.

Mit Silberionen: 16 mg (1,2 Moläquiv.) $AgNO_3$ wurden in 18 ml 80 % Aethanol bei 40° gelöst. Dann wurden unter Rühren 13 mg (1,5 Moläquiv.) Triäthylamin in 2 ml 80 % Aethanol zugetropft und darauf 12 mg Chlorid 14 bzw. 15 zugegeben. Die Suspension wurde 2 Std. gerührt und wie oben aufgearbeitet und untersucht.

Die Resultate ohne Triäthylamin waren nicht reproduzierbar.

Für die Untersuchungen standen keine isomerenfreien Chloride zur Verfügung. An einem Beispiel soll gezeigt werden, wie aus den Produktanteilen von Isomerengemischen auf reine Chloride umgerechnet wurde.

Dieses Näherungsverfahren wurde auf Produkte von je zwei verschiedenen Isomerengemischen angewendet. Die Mittelwerte lagen wiederum innerhalb $\pm$ 2 %, das Verhältnis der cis-trans-isomeren Alkohole und Aether innerhalb $\pm$ 0,3.

Die Solvolyse in 70 % Dioxan wurde in gleicher Weise durchgeführt wie in 80 % Aethanol.

Beispiel für die Berechnung der Produktanteile von Isomerengemischen

eingesetztes Chloridgemisch		Olefine 50	Olefine 22+58	Alkohole 18a	Alkohole 19a	Aether 18b	Aether 19b
95% cis 14 5% trans 15	(A)	22%	60%	2,5%	2,8%	4,7%	7,6%
79% trans 15 15% cis 14 2,4% 50, 3,2% 22	(B)	41%	48%	5,0%	1,3%	2,5%	2,2%
Subtraktion der Olefine und des Anteils cis-Chlorid (15 % von A) ergibt aus B für trans-Chlorid umgerechnet auf 100% :	(C)	44%	46%	5,8%	0,9%	2,1%	1,1%
Subtraktion des Anteils trans-Chlorid (5 % von C) ergibt aus A für cis-Chlorid umgerechnet auf 100 % :	(D)	21%	61%	2,3%	3,0%	4,8%	8,0%
Subtraktion der Olefine und des Anteils cis-Chlorid (15 % von D) ergibt aus B für trans-Chlorid umgerechnet auf 100% :	(E)	45%	45%	5,9%	0,9%	2,3%	1,0%

Subtraktion des Anteils trans-Chlorid (5 % von E) ergibt aus A für cis-Chlorid umgerechnet auf 100 % die gleichen Werte wie in D; das Näherungsverfahren kann daher abgebrochen werden.

8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoate

Eine 0,05 M Lösung von 102 mg p-Nitrobenzoat 18c bzw. 19c und 42 mg (1,2 Moläquiv.) Triäthylamin in 7 ml 50 % Aceton wurde im Bombenrohr 16 Std. auf 100° C erhitzt, dann mit Wasser auf 50 ml verdünnt und im Kutscher-Steudel-Apparat mit 10 ml Pentan extrahiert. Die ebenfalls extrahierte, aber in Pentan schwerlösliche p-Nitrobenzoesäure wurde abfiltriert und das Filtrat in gleicher Weise wie die Produkte der Chloride mit GC untersucht.

Ohne Zusatz von Triäthylamin trat beträchtliche Elimination bei den Alkoholen und Isomerisierung der Olefine zu $\Delta^{8,9}$-Hydrinden 22 ein. Als Beispiel folgen die Produkte von trans-8-Hydrindanyl-p-nitrobenzoat 19c mit und ohne Triäthylamin:

	Olefine		Alkohole	
	50	22+58	18a	19a
mit $(C_2H_5)_3N$	68%	23%	4%	5%
ohne $(C_2H_5)_3N$	6%	92%	1%	1%

Die Solvolyse in 80 % Aethanol wurde in gleicher Weise im Bombenrohr 24 Std. bei 110° durchgeführt.

1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexane

Eine 0,004 M Lösung von 11 mg Chlorid 11 bzw. 12 und 10 mg (1,2 Moläquiv.) Triäthylamin in 20 ml 80 %

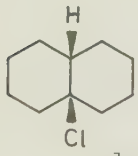
Aethanol wurde 5 Std. bei 70° gerührt, dann mit Wasser auf 100 ml verdünnt und mit 10 ml Pentan 24 Std. im Kutscher-Steudel-Apparat extrahiert. Die Pentanlösung wurde direkt mit GC untersucht (4 % SE 30, 60° bis 85° C). Die Produkte wurden durch Vergleich mit authentischen Proben identifiziert. Solvolysen ohne Triäthylamin ergaben innerhalb der Fehlergrenze der GC-Analyse dieselbe Produktverteilung.

Mit Silberionen: 11 mg Chlorid wurden mit einer Lösung von 16 mg (1,2 Moläquiv.) $AgNO_3$ in 20 ml 80 % Aethanol 2 Std. gerührt. Lösung und Niederschlag wurden in den Kutscher-Steudel-Apparat überführt, mit Wasser auf 100 ml verdünnt und wie oben extrahiert und untersucht.

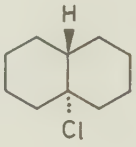
Die Solvolyse in 50 % Aceton wurde in gleicher Weise durchgeführt wie in 80 % Aethanol.

C. ZUSAMMENFASSUNG

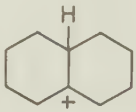
Von gewissen diastereomeren tertiären Chloriden leiten sich strukturgleiche Carbenium-Ionen ab. So führt die Ionisation der cis- und trans-Form des 9-Chlordecalins (1 und 2), des 8-Chlorhydrindans (14 und 15) und des 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexans (11 und 12) jeweils zum selben Kation 4, 16 bzw. 13.



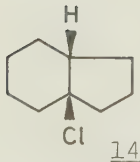
1



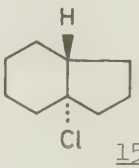
2



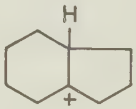
4



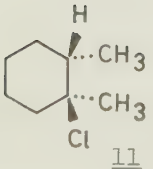
14



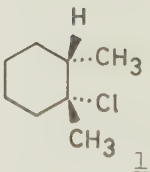
15



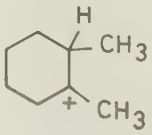
16



11



12



13

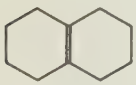
In einer früheren Arbeit von M. Geisel [17] wurde aufgrund einer Analyse der Produkte und der Geschwindigkeit der Solvolyse von cis- und trans-9-Chlordecalin 1 bzw. 2 in 80 %igem Aethanol sowie aufgrund des Isomerisierungsgleichgewichts 1 $\rightleftharpoons$ 2 geschlossen, dass die Ioni-

sation zu nicht identischen, konformeren 9-Decalyl-kationen 4 führt. Diese reagieren in Form von Ionenpaaren weiter unter Bildung von Olefinen, Alkoholen und Aethern und zwar bevor sie ihre stabilste Konformation angenommen haben.

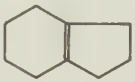
In der vorliegenden Arbeit wurden zunächst die Resultate von Geisel [17] überprüft und bestätigt. Die Untersuchung wurde dann auf die Solvolyse von cis- und trans-8-Chlorhydrindan 14 bzw. 15 sowie von cis- und trans-1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexan 11 bzw. 12 ausgedehnt. Die Starrheit des Hydrindangerüstes und die bevorzugten Konformationen der 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexane im Grundzustand lassen die intermediäre Bildung verschiedener Konformeren der Kationen 13 und 16 unwahrscheinlich erscheinen, was sich in den Freien Energien der Zwischenprodukte äussern sollte. Letztere wurden wie früher aus den Gleichgewichts- und Reaktionsgeschwindigkeitskonstanten der diastereomeren Chloride 11 und 12 bzw. 14 und 15 errechnet.

In der Tat ergeben sich im Falle der 8-Chlorhydrindane 14 und 15 und der 1-Chlor-1,2-dimethylcyclohexane 11 und 12 Unterschiede der Freien Energie von nur ca. 0,5 kcal/Mol gegenüber ca. 1,2 kcal/Mol bei den 9-Chlordecalinen 1 und 2. Die Differenz von 0,5 kcal/Mol bei den cis-trans-isomeren Chloriden 14 und 15 bzw. 11 und 12 kann auf die unterschiedliche Solvatation der Isomerenpaare zurückgeführt werden. Mit dieser Auffassung im Einklang stehen die relativen Anteile der Produkte (Olefine, Alkohole und Aether) der einzelnen Diastereomeren. Bei den Substitutionsprodukten überwog Inversion gegenüber der Retention, wie es bei limitierenden S_N1-Reaktionen üblich ist. Bei der Bildung

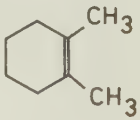
konformerer Kationen aus cis- und trans-9-Chlordecalin scheint es sich somit um einen strukturbedingten Spezialfall zu handeln.



5



22



23

Die tertiären Chloride 1 und 2, 14 und 15 sowie 11 und 12 wurden durch Addition von HCl an die Olefine 5, 22 und 23 erhalten. In Aether entstanden bevorzugt die trans-Chloride; in Methylenchlorid bei tiefer Temperatur trat die cis-Addition mehr in den Vordergrund. Die Produktanalysen erfolgten durch Gaschromatographie und durch Vergleich mit synthetisch erhaltenen Proben.

Teile der vorliegenden Arbeit sind in einer vorläufigen Mitteilung publiziert worden [87a].

D. LITERATURVERZEICHNIS

[1] "Carbonium Ions" Vol. I und II (Herausg. G.A. Olah u. P. von R. Schleyer), Interscience, New York 1968 und 1970

[2] E.D. Hughes, J. chem. Soc. 1935, 255

[3] a) C.K. Ingold, "Structure and Mechanism in Organic Chemistry", Bell, London 1953
b) E.D. Hughes, C.K. Ingold u. C.S. Patel, J. chem. Soc. 1933, 526
c) C.K. Ingold, J. chem. Soc. 1933, 1120
d) E.D. Hughes, J. Amer. chem. Soc. 57, 708 (1935)

[4] a) L.H. Sommer u. F.A. Carey, J. org. Chemistry 32, 800 (1967)
b) W.E. Doering u. H.H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 73, 2391 (1951)
c) H.H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 75, 3154 (1953)
d) W.E. Doering u. H.H. Zeiss, J. Amer. chem. Soc. 75, 4733 (1953).

[5] a) A.H. Fainberg, G.C. Robinson u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 78, 2777 (1956)
b) A.H. Fainberg u. S. Winstein, J. Amer. chem. Soc. 78, 2767 (1956)
c) S. Winstein, E. Clippinger, A.H. Fainberg u. G.C. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 76, 2597 (1954)
d) S. Winstein u. G.C. Robinson, J. Amer. chem. Soc. 80, 169 (1958)

[6] K.A. Copper, E.D. Hughes, C.K. Ingold u. B.J. McNulty, J. chem. Soc. 1948, 2038

[7] a) D.J. Cram u. M.R.V. Sahyun, J. Amer. chem. Soc. 85, 1257 (1963)
b) S. Winstein u. M. Cocivera, J. Amer. chem. Soc. 85, 1702 (1963)
c) P.S. Skell u. W.L. Hall, J. Amer. chem. Soc. 85, 2851 (1963)
d) M.C. Whiting, Chemistry in Britain, 2, 482 (1966)
e) S. Winstein u. N.J. Holness, J. Amer. chem. Soc. 77, 5562 (1955)

[8] a) H. Zollinger, "Azo and Diazo Chemistry", Interscience, New York 1961, Seiten 120 - 136
b) J.T. Keating u. P.S. Skell in [1], Seiten 573 - 654

[9] a) A.F. Boschung, M. Geisel u. C.A. Grob, Tetrahedron Letters 1968, 5169
b) M. Geisel, Dissertation, Basel 1968
c) A.F. Boschung, Dissertation, Basel 1969

[10] a) G.S. Hammond, J. Amer. chem. Soc. 77, 334 (1955)
b) S. Winstein u. E.M. Kosower, J. Amer. chem. Soc. 81, 4399 (1959)

[11] R.C. Fort jr. u. R.E. Hornish, Chemical Communications 1969, 11

[12] W.G. Dauben, R.C. Tweit u. R.L. Maclean, J. Amer. chem. Soc. 77, 48 (1955)

[13] a) G.R. Clemo u. J. Ormston, J. chem. Soc. 1932, 1778
b) A. Zlatkis u. E.A. Smith, Canadian Journal of Chemistry 29, 162 (1951)
c) F.E. Condon, J. Amer. chem. Soc. 73, 3938 (1951)
d) H. Koch u. W. Haaf, Angew. Chem. 70, 311 (1958)
e) G. Baddeley u. E. Wrench, J. chem. Soc. 1959, 1324
f) R.E. Pincock, E. Grigat u. P.D. Bartlett, J. Amer. chem. Soc. 81, 6332 (1959)

g) C. Arnal, J.-M. Bessière, H. Christol u. R. Vanel, Bull. Soc. chim. France 1967, 2479
h) H. Christol, G. Solladié, Bull. soc. chim. France 1966,1299, 1307

[14] G.A. Olah, D.P. Kelly u. R.G. Johanson, J. Amer. chem. Soc. 92, 4137 (1970)

[15] F.D. Greene u. N.N. Lowry, J. org. Chemistry 32, 875 (1967)

[16] P.D. Bartlett, R.E. Pincock, J.H. Rolston, W.G. Schindel u. L.A. Singer, J. Amer. chem. Soc. 87, 2590 (1965)

[17] M. Geisel, Dissertation, Basel 1968 [9b]

[18] IUPAC 1968 Tentative Rules, Section E, J. org. Chemistry 35, 2849 (1970)

[19] R.C. Fort jr., R.E. Hornish u. G.A. Liang, J. Amer. chem. Soc. 92, 7558 (1970)

[20] Houben-Weyl, "Methoden der organischen Chemie" Band V/3 Verlag G. Thieme, Stuttgart 1962, Seite 812 ff.

[21] a) E.S. Gould "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim 1964
b) "Reaction Mechanisms in Organic Chemistry" IV, P.B.D. de la Mare u. R. Bolton,"Electrophilic addition to unsaturated systems", Elsevier, London 1966

[22] W.G. Young, R.T. Dillon u. H.J. Lucas, J. Amer. chem. Soc. 51, 2528 (1925)

[23] W.R. Vaughan, R.I. Craven, R.Q. Little jr. u. A.C. Schoenthaler, J. Amer. chem. Soc. 77, 1594 (1955)

[24] G.S. Hammond u. T.D. Nevitt, J. Amer. chem. Soc. 76, 4121 (1954)

[25] G.S. Hammond u. C.H. Collins, J. Amer. chem. Soc. 82, 4323 (1960)

[26] a) M.J.S. Dewar u. R.C. Fahey, J. Amer. chem. Soc. 85, 2245, 2248, 3645 (1963)
b) M.J.S. Dewar u. R.C. Fahey, Angew. Chem. 76, 320 (1964)

[27] R.C. Fahey u. R.A. Smith, J. Amer. chem. Soc. 86, 5036 (1964)

[28] R.C. Fahey u. C.A. McPherson, J. Amer. chem. Soc. 91, 3865 (1969)

[29] R.C. Fahey, M.W. Monahan u. C.A. McPherson, J. Amer. chem. Soc. 92, 2810 (1970)

[30] R.C. Fahey u. M.W. Monahan, J. Amer. chem. Soc. 92, 2816 (1970)

[31] a) Y. Pocker, K.D. Stevens u. J.J. Champoux, J. Amer. chem. Soc. 91, 4199 (1969)
b) Y. Pocker u. K.D. Stevens, J. Amer. chem. Soc. 91, 4209 (1969)

[32] Y. Pocker, Y.V.S. Dev, F. Naso u. K.D. Stevens, Proc. Intern. Symp. Solvation Phenomena 1, 27 (1963)

[33] D.J. Pasto, G.R. Meyer u. S.Z. Kang, J. Amer. chem. Soc. 91, 2163 (1969)

[34] H.C. Brown u. Min-Hon Rei, J. org. Chemistry 31, 1090 (1966)

[35] a) J.K. Kochi, J. Amer. chem. Soc. 87, 2500, 3609 (1965)
b) J.K. Kochi, J. org. Chemistry 30, 3265 (1965)

[36] H.G. Enderle, Dissertation, Basel 1967

[37] F. Kuhnen, Dissertation, Basel 1970

[38] H. Christol u. G. Solladié, Bull. Soc. chim. France 1966, 3193

[39] R.L. Kronenthal u. E.I. Becker, J. Amer. chem. Soc. 79, 1095 (1957)

[40] O.H. Wheeler u. I. Lerner, J. Amer. chem. Soc. 78, 63 (1956)

[41] a) H.O. House u. W.F. Gilmore, J. Amer. chem. Soc. 83, 3980 (1961)
b) R. Granger u. H. Técher, C.r.hebd. Séances Acad. Sci. 250, 1282 (1960)

[42] O. Simamura in "Topics in Stereochemistry" Vol. 4 (Herausg. N.A. Allinger, E.L. Eliel), Wiley Interscience, New York 1969

[43] F.R. Jensen, L.H. Gale u. J.E. Rodgers, J. Amer. chem. Soc. 90, 5793 (1968)

[44] R.D. Stolow u. T.W. Giants, Tetrahedron Letters 1971, 695

[45] a) D.V. Banthorpe, "Elimination Reactions", Elsevier, London 1963
b) J.F. Bunnett, Angew. Chem. 74, 731 (1962)

[46] N.L. Allinger u. C.D. Liang, J. org. Chemistry 32, 2391 (1967)

[47] J.J. Shipman, V.L. Folt u. S. Krimm, Spectrochimica Acta 18, 1603 (1962)

[48] K. von Auwers, Liebigs Ann. Chem. 420, 84 (1920)

[49] a) E.L. Eliel, N.L. Allinger, S.J. Angial u. G.A. Morrison, "Conformational Analysis", Wiley Interscience,New York 1965, Seite 177

b) H.R. Nace u. R.H. Nealy, J. Amer. chem. Soc. 88, 65 (1966)
c) N.L. Allinger u. R.J. Curby, J. org. Chemistry 26, 933 (1961)

[50] a) J. Sicher u. M. Tichy, Coll Czech. Chem. Communications 32, 3687 (1967)
b) R. Komers u. K. Kochloefl, Coll. Czech. Chem. Communications 28, 46 (1963)

[51] H. Feltkamp u. N.C. Franklin, Angew. Chem. 77, 798 (1965)

[52] W.G. Dauben, E.C. Martin u. G.J. Fonken, J. org. Chemistry 23, 1205 (1958)

[53] W. Hückel, R. Danncel, A. Schwartz u. A. Gerecke, Liebigs Ann. Chem. 686, 8 (1965)

[54] H.C. Brown u. G. Zweifel, J. Amer. chem. Soc. 83, 2544 (1961)

[55] L. Reggel, R.A. Friedel u. I. Wender, J. org. Chemistry, 22, 891 (1957)

[56] C. Arnal, J.M. Bessière, H. Christol u. R. Vanel, Bull. Soc. chim. France 1967, 2479

[57] J.C. Jallageas, A. Casadevall u. E. Casadevall, Bull. Soc. chim. France 1969, 4047

[58] G. Stork, A. Brizzolara, H. Landesman, J. Szmuszkovicz, u. R. Terrel, J. Amer. chem. Soc. 85, 207 (1963)

[59] Huang-Minlon, J. Amer. chem. Soc. 68, 2487 (1946)

[60] a) D.J. Cram, M.R.V. Sahyun u. G.R. Knox, J. Amer. chem. Soc. 84, 1734 (1962)
b) L. Caglioti, Tetrahedron 22, 487 (1966)

[61] R. Greenwald, M. Chaykovsky u. E.J. Corey, J. org. Chemistry 28, 1128 (1963)

[62] a) G. Wittig u. W. Haag, Chem. Ber. 88, 1654 (1955)
b) H.J. Bestmann in "Neuere Methoden der präparativen organischen Chemie" V, (Herausg. W. Foerst), Verlag Chemie, Weinheim 1967
c) A. Maerker, Organic Reactions 14, 270 (1965)

[63] R. Mayer u. E. Alder, Chem. Ber. 88, 1866 (1955)

[64] C.A. Grob u. W. von Tscharner, Helv. 33, 1070 (1950)

[65] C.G. Overberger u. H. Kaye, J. Amer. chem. Soc. 89, 5640 (1967)

[66] a) H. Pommer, Arch. Pharmaz. 291/63, 23 (1958)
b) R. Huisgen u. D. Pawellek, Liebigs Ann. Chem. 641, 71 (1961)

[67] H. Fritz u. O. Fischer, Tetrahedron 20, 1737 (1964)

[68] M. Korach, D.R. Nielsen u. W.H. Rideout, J. Amer. chem. Soc. 82, 4328 (1965)

[69] H. Christol u. G. Solladié, Bull. Soc. chim. France 1966, 3197

[70] H.C. Brown, F.J. Chloupek u. M.-H. Rei, J. Amer. chem. Soc. 86, 1248 (1964)

[71] D.J. Pasto u. F.M. Klein, J. org. Chemistry 33, 1468 (1968)

[72] D.H. Froemsdorf, C.H. Collins, G.S. Hammond u. C.H. de Puy, J. Amer. chem. Soc. 81, 643 (1959)

[73] "Conformational Analysis" [49a], Seite 10, 43

[74] E.L. Eliel, Angew. Chem. 77, 784 (1965)

[75] J. Sicher u. M. Tichy, Coll. Czech. Chem. Communicatio 32, 3687 (1967)

[76] "Conformational Analysis" [49a], Seite 24, 56

[77] N.L. Allinger u. J.L. Coke, J. Amer. chem. Soc. 81, 4080 (1959)

[78] N.L. Allinger u. J.L. Coke, J. org. Chemistry 26, 2096 (1961)

[79] "Conformational Analysis" [49a], Seite 228

[80] a) K.R. Blanchard u. P. von R. Schleyer, J. org. Chemistry 28, 247 (1963)
b) N.L. Allinger u. J.L. Coke, J. Amer. chem. Soc. 82, 2553 (1960)
c) C.C. Browne u. F.D. Rossini, Journal of Physical Chemistry 64, 927 (1960)

[81] I.M. Makarova, V.A. Zakharenko u. A.A. Petrov, Neftekhimiya 1967, 491, 501

[82] C.A. Grob, H.P. Fischer, H. Link u. E. Renk, Helv. 46, 1190 (1963)

[83] a) A. Streitwieser jr., Chem. Reviews 56, 571 (1956)
b) A. Streitwieser jr., "Solvolytic Displacement Reactions", Mc Graw-Hill, New York 1962

[84] C.J. Collins, "Isotopes and Organic Reaction Mechanisms" in "Advances in Physical Organic Chemistry 2", Academic Press, New York 1964.

[85] H.C. Brown, R.S. Fletcher u. R.B. Johannesen, J. Amer. chem. Soc. 73, 212 (1951)

[86] A.F. Boschung, Dissertation, Basel 1969 [9c]

[87] a) K. Becker, A.F. Boschung u. C.A. Grob, Tetrahedron Letters 1970, 3831
b) A.F. Boschung, unveröffentlichte Resultate

[88] H.C. Brown, J.H. Brewster u. H. Shechter, J. Amer. chem. Soc. 76, 467 (1954)

[89] V.J. Shiner jr. u. J.G. Jewett, J. Amer. chem. Soc. 87, 1382 (1965)

[90] a) V.J. Shiner jr. u. J.S. Humphrey jr., J. Amer. chem. Soc. 85, 2416 (1963)
b) "Elimination Reactions" [45a], Seite 121

[91] D.N. Kevill u. V.M. Horvath, Tetrahedron Letters 1971, 711

[92] R. Kaiser, "Chromatographie in der Gasphase" IV/1 und 2, B.I.-Hochschultaschenbücher 92 und 472, Mannheim 1969

[93] F.P. Greenspan, J. Amer. chem. Soc. 68, 907 (1946)

[94] L.W. Trevoy u. W.G. Brown, J. Amer. chem. Soc. 71, 1675 (1949)

CURRICULUM VITAE

Am 27. Juni 1945 wurde ich, Konrad Balthasar Becker, von Basel und Ennenda (GL), als Sohn des Georg Balthasar Becker, Dr. phil. Chemiker, und seiner Ehefrau Margrith geb. Arbenz in Basel geboren.

Von 1952 bis 1956 besuchte ich die Primarschule und anschliessend das Realgymnasium in Basel, wo ich im Frühjahr 1964 die Matura bestand.

Im Sommersemester 1964 immatrikulierte ich mich an der Philosophisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Basel und begann das Studium der Chemie. Im Frühjahr 1965 legte ich das erste Vordiplom mit den Fächern Mathematik, Organische und Anorganische Chemie ab. Eine Arbeit in den Semesterferien führte zur Publikation eines Artikels über "Ternäre Komplexe in Lösung" (H. Sigel, K. Becker und D.B. McCormick, Biochim. biophys. Acta 148, 655 (1967)). Das zweite Vordiplom mit den Fächern Physik und Erweiterte Mathematik bestand ich im Herbst 1966. Das Diplom in Chemie wurde mir am 31. Oktober 1968 erteilt.

Im gleichen Jahr noch begann ich die vorliegende Dissertation unter der Leitung von Herrn Prof. C.A. Grob. Während meiner Studienzeit leistete ich insgesamt 76 Wochen Militärdienst. Vom Oktober 1969 bis zum Abschluss meiner Dissertation war ich als Assistent am Institut für Organische Chemie tätig.

Während meines Studiums besuchte ich Vorlesungen und Kurse folgender Herren Professoren und Dozenten:

H. Balli, M. Brenner, H. Erlenmeyer, S. Fallab, C.A. Grob, E. Heilbronner, P. Hemmerich, H. Huber, P. Huber,

Th. Kaden, H. Kappus, R. Müller, C. Pascual, B. Prijs, P. Scherrer, P.W. Schiess, P. Schmid, H.G. Seiler, H. Sigel, H.R. Striebel, Ch. Tamm, M. Thürkauf, R.F. Zürcher.